

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

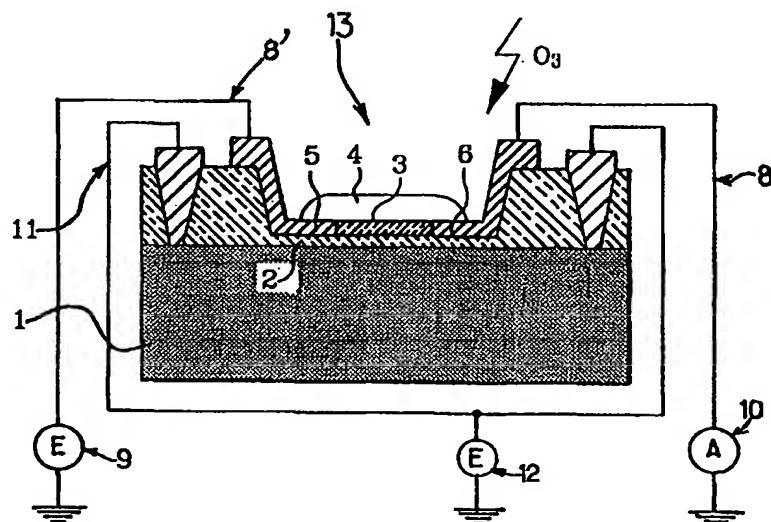
(51) Classification internationale des brevets 6 : G01N 27/414, 33/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/66319 (43) Date de publication internationale: 23 décembre 1999 (23.12.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01395		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Date de dépôt international: 11 juin 1999 (11.06.99)		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(30) Données relatives à la priorité: 98/07383 12 juin 1998 (12.06.98) FR		
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): GRIMM R & D, S.A.R.L. [FR/FR]; c/o Prestige Prestations, 6, rue Lacépède, F-75005 Paris (FR).		
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): GUILLAUD, Gérard [FR/FR]; La Combe, F-38080 Saint Alban de Roche (FR). SIMON, Jacques [FR/FR]; 9, Villa Saint Mandé, F-75012 Paris (FR).		
(74) Mandataires: FRECHEDE, Michel etc.; Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).		

(54) Title: DETECTOR FOR ONE OR SEVERAL POLLUTING GASES AND USE THEREOF

(54) Titre: DETECTEUR D'UN OU DE PLUSIEURS GAZ POLLUANTS ET SON UTILISATION

(57) Abstract

The invention concerns a detector in the form of a field-effect transistor (13) arranged in a chamber (14). The transistor (13) electro-attractive part is formed by a macro-molecular material layer (4). The latter is exposed to a mixture containing at least one polluting gas, such as O_3 and NO_2 , which causes it to be doped. A measuring device (10) comprises means for measuring the intensity of the current (I_{DS}) which circulates between the transistor drain electrode (5) and source electrode (6) at least at one given time after the detector has been initialised, said at least polluting gas presence causing the layer (4) material to be doped depending on the concentration in polluting gas, the current (I_{DS}) intensity and the intensity gradient being related to the concentration in polluting gas.



BEST AVAILABLE COPY

(S7) Abrégé

Ce détecteur se présente sous la forme d'un transistor à effet de champ (13) qui est disposé dans une enceinte (14). La partie électroactive du transistor (13) est formée par une couche de matériau moléculaire (4). Cette dernière est exposée à un mélange de gaz contenant au moins un gaz polluant, tel que O₃ et NO₂, qui conduit à son dopage. Un dispositif de mesure (10) comporte des moyens de mesure de l'intensité du courant (I_{DS}) qui circule entre l'électrode de drain (5) et l'électrode de source (6) du transistor à au moins un instant donné après l'initialisation du détecteur, la présence de cet au moins un gaz polluant provoquant le dopage du matériau de la couche (4) selon la concentration en gaz polluant, l'intensité et la pente de la croissance de l'intensité dudit courant (I_{DS}) étant liées à la concentration en gaz polluant.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KR	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizstan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

DETECTEUR D'UN OU DE PLUSIEURS GAZ POLLUANTS ET SON UTILISATION

La présente invention a pour objet un détecteur capable de détecter et de mesurer la quantité d'au moins un gaz polluant, notamment la quantité d'ozone ou d'autres espèces polluantes, dont NO₂, présentes dans un gaz. L'invention est destinée tant aux usages industriels et de contrôle de l'environnement que dans le domaine du laboratoire. L'invention a pour but de faciliter cette détection et cette mesure.

La présente invention concerne plus particulièrement un détecteur d'au moins un gaz polluant, comprenant un transistor à effet de champ comportant une électrode de source et une électrode de drain reliées entre elles par une partie électroactive qui est constituée d'une couche de matériau moléculaire, l'électrode de source et l'électrode de drain de ce transistor étant reliées à un dispositif de mesure de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor lorsque la couche de matériau moléculaire est soumise à l'influence dudit au moins un gaz polluant.

On connaît d'après le document DD 287 788 un détecteur comprenant un transistor à effet de champ qui utilise une couche de métallophthalocyanine reliant électriquement ses électrodes de drain et source. Ce document ne divulgue pas de dispositif de mesure relié au transistor et qui est capable d'effectuer des mesures en deux temps bien déterminés, à savoir :

- un premier temps, pendant lequel le transistor est exposé à une atmosphère polluée,

- et un deuxième temps d'initialisation du détecteur, pendant lequel l'un ou plusieurs des gaz polluants contenu dans cette atmosphère est détruit.

Le détecteur selon la présente invention a pour objet, entre autres, de comprendre un tel dispositif de mesure.

A cet effet, le détecteur selon l'invention comporte des moyens de mesure de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor à au moins un instant donné après l'initialisation du détecteur, la présence dudit au moins un gaz polluant provoquant le dopage du matériau moléculaire selon la concentration en gaz polluant, l'intensité et la pente de la croissance dudit courant étant liées à la concentration en gaz polluant.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes:

- les mesures électriques sont effectuées par application d'une tension électrique entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor et d'une tension électrique entre l'électrode de grille et l'électrode de source du transistor, ces tensions étant choisies dans le groupe comprenant les tensions continues, les rampes de tension, les tensions impulsionales et les tensions alternatives ;

- le transistor comporte :
- un substrat conducteur formant la grille du transistor,

- une couche isolante déposée sur le substrat, et
- ladite couche de matériau moléculaire déposée sur ladite couche isolante pour assurer la conduction entre l'électrode de source et l'électrode de drain du transistor ;
- les électrodes de drain et de source sont déposées sur la couche de matériau moléculaire par les techniques

choisies dans le groupe comprenant le masquage et la sérigraphie et des techniques associées ;

- les électrodes de drain et de source sont fabriquées par microlithographie;

5 - les unités moléculaires constitutives du matériau moléculaire sont substituées par des atomes, des chaînes paraffiniques, des chaînes polymères telles que des chaînes polyoxyéthyléniques, des groupements anioniques ou cationiques ;

10 - la couche de matériau moléculaire est déposée éventuellement après dissolution dans un solvant des unités moléculaires constitutives de ladite couche, notamment par sublimation sous vide, par méthode à la tournette, par sérigraphie, par la méthode de Langmuir Blodgett, par photopolymérisation après greffage ou non de la couche isolante, et les techniques associées ;

15 - la couche isolante est constituée d'isolants minéraux (SiO_2 , Si_3N_4 ...) ou bien par des couches minces de polymères, de couches de Langmuir Blodgett ou bien de molécules ayant des propriétés d'isolant électrique greffées sur l'électrode de grille du transistor ;

20 - la couche isolante est déposée par photopolymérisation après greffage ou non dudit substrat conducteur ;

25 - le matériau moléculaire est choisi notamment dans le groupe comprenant les dérivés de phtalocyanines métallées ou non, les porphyrines métallées ou non, les azaporphyrines, les porphyrazines, les bisphthalocyanines de terres rares, leurs mélanges, et la superposition de plusieurs couches 30 d'entre elles; par "dérivés de phtalocyanines métallées ou non", on entend les dérivés de formule PcM dans laquelle M représente notamment H_2 , Cu, Ni, Zn, Fe et Pc représente la

phtalocyanine. Ce type de dérivés de phtalocyanine est disponible dans le commerce à faibles coûts.

On a découvert que les propriétés de capteur des dérivés de phtalocyanine dépendent de multiples paramètres.

5 Trois d'entre eux sont :

- l'aptitude des unités moléculaires à se réduire ou à s'oxyder plus ou moins réversiblement,

- la propension du métal central à former des adduits avec diverses petites molécules (O_2 , CO, EtOH, H_2O ...),

10 - la morphologie du film mince utilisé : polycristallinité, taille des grains, type de défauts, caractère amorphe ou quasi amorphe.

La diffusion des espèces gazeuses au sein de la couche de matériau moléculaire est améliorée lorsqu'elle est du type amorphe ou quasi amorphe au lieu d'être polycristalline. Il en résulte que le temps de réponse du détecteur s'en trouve diminué très favorablement.

En effet, il s'avère que les matériaux polycristallins conduisent à des cinétiques généralement beaucoup plus lentes pour l'adsorption et la désorption de gaz. De ce fait, les temps de réponse des capteurs sont plus longs. Il est possible de réduire cet inconvénient en utilisant des mélanges de phtalonitrile et de phtalonitrile substitué par des hétéroatomes, par exemple de fluor, afin de favoriser la formation de couches minces amorphes (ou quasi amorphes) de matériaux moléculaires :

- le détecteur comporte une source lumineuse pour soumettre le transistor à un flux photonique pendant la détection et la mesure, ladite source lumineuse étant destinée à augmenter la sensibilité du détecteur ;

- le détecteur comporte une source de chaleur pour augmenter sa température et favoriser la migration des espèces constitutives au sein du matériau moléculaire ;

5 - le transistor est disposé dans une enceinte comprenant des moyens commandés d'admission d'au moins un gaz polluant et un revêtement interne dont au moins une partie comprend un matériau apte à réagir avec ledit au moins un gaz polluant à détecter, lesdits moyens commandés étant actionnés, d'une part, en admission pour permettre 10 l'introduction dudit au moins un gaz polluant à l'intérieur de l'enceinte et, d'autre part, en coupure d'admission pour empêcher l'introduction dudit au moins un gaz polluant à l'intérieur de l'enceinte et favoriser ainsi l'adsorption ou bien la destruction chimique dudit au moins un gaz polluant correspondant, cette dernière étape constituant la phase 15 d'initialisation ;

- le matériau de revêtement interne de l'enceinte est choisi dans le groupe comprenant l'acier inoxydable, un alliage d'aluminium, de cuivre et de magnésium entre autres, 20 les matières polymères et comprend sur au moins une partie de sa surface un composé susceptible de réagir avec ledit au moins un gaz polluant à détecter, ledit composé étant choisi en fonction dudit au moins un gaz à détecter dans le groupe comprenant notamment la diphenylbenzidine, des sels de plomb 25 et l'indigo. Ainsi, on pourra utiliser l'indigo, dans le cas où ledit au moins un gaz à détecter est l'ozone, la diphenylbenzidine, dans le cas où ledit au moins un gaz à détecter est le dioxyde d'azote, des sels de plomb, dans le cas où ledit au moins un gaz à détecter est H₂S. On pourra bien entendu utiliser d'autres composés en fonction de la nature du 30 ou des gaz polluants à détecter, tels que par exemple, des complexes Zr(OH)₄/quinalizarine pour détecter HF, des dérivés de

Cr VI pour détecter l'aniline, NO ou MeOH, des desséchants tels que des tamis moléculaires, CaCl₂ pour détecter H₂O, des acides solides tels que R₃SiOH pour détecter des amines, N₂H₄ ou $\Phi\text{NH}_2\text{NH}_2$ pour détecter CO₂, l'o-toluidine pour détecter Cl₂, la pyridine pour détecter ClCN, KMnO₄ pour détecter Me₂S, les sels de Cu II pour détecter RSH (R étant alkyle), les sels de Ti III pour détecter O₂ ou ΦNH_2 pour détecter COCl₂ ;

5 - les éléments commandés d'admission dudit au moins un gaz polluant sont choisis dans le groupe comprenant un couvercle mobile et solidaire de l'enceinte, et une électro-pompe reliée à l'enceinte ;

10 15 - l'enceinte comprend en outre des éléments générateurs de courant de convection qui sont mis en fonctionnement lors de la coupure d'admission des éléments commandés d'admission dudit au moins un gaz polluant pour accélérer le flux dudit au moins un gaz polluant en direction du revêtement interne de ladite enceinte ;

- l'enceinte est reliée à des éléments de destruction sélective dudit au moins un gaz polluant ;

20 25 - ledit au moins un gaz polluant est un élément constitutif d'un mélange de gaz, cet élément étant choisi dans le groupe comprenant notamment l'ozone, HF, CO, CO₂, SO₂, l'aniline, AsR₃ R étant un groupe alkyle, NO, NO₂, Cl₂, ClCN, DMF, Me₂S, H₂S, RSH R étant un groupe alkyle, H₂O₂, COCl₂, CS₂, NO ou leurs mélanges, les gaz toxiques et les gaz dangereux.

30 L'invention a également pour objet un procédé de mesure de la concentration d'au moins un gaz polluant constitutif d'un mélange de gaz captés par le détecteur selon l'invention, procédé qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

a) admettre dans le détecteur ce mélange de gaz entre un premier instant et un second instant qui suit ledit premier instant, et mesurer l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor, entre les premier et second instants,

b) couper cette admission entre le second instant et un troisième instant qui suit ledit second instant, et mesurer l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor, dans l'intervalle de temps compris entre les second et troisième instants, cet intervalle constituant l'initialisation du détecteur au cours de laquelle est détruit sélectivement ledit au moins un gaz polluant contenu dans ledit mélange de gaz,

c) admettre à nouveau dans le détecteur ledit mélange de gaz entre le troisième instant et un quatrième instant qui suit ledit troisième instant, et mesurer l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor, entre les troisième et quatrième instants, pour en déduire la concentration dudit au moins un gaz polluant sélectivement détruit à l'étape b).

Dans une variante de réalisation du procédé selon l'invention, l'étape b) est suivie d'une étape consistant à comparer la valeur de l'intensité du courant qui a circulé dans le transistor entre les premier et second instants à une valeur de référence fonction dudit au moins un gaz polluant, afin de déterminer la concentration dudit au moins un gaz polluant.

Dans une autre variante de réalisation du procédé selon l'invention,

- à l'étape a) on calcule une valeur de la dérivée par rapport au temps de l'intensité du courant qui a circulé

entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor entre les premier et second instants,

- à l'étape b) on calcule une valeur de la dérivée par rapport au temps de l'intensité du courant qui a circulé entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor entre les second et troisième instants, et on compare les dérivées calculées respectivement aux étapes a) et b) à une valeur de référence fonction dudit au moins un gaz polluant afin de déterminer la concentration dudit au moins un gaz polluant.

De préférence, les mesures effectuées sont répétées successivement une pluralité de fois.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes:

- la tension entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor est appliquée, tandis qu'est déterminée la dérivée par rapport au temps de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor, ladite tension étant continue et étant égale à la tension entre l'électrode de grille et l'électrode de source du transistor ou différente de cette tension ;

- un créneau de tension est appliqué au cours d'une durée variant de zéro à quelques minutes entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor, tandis que l'intensité du courant circulant entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor est mesurée selon un échantillonnage préalablement choisi ;

- une première tension est appliquée entre les premier et second instants, une seconde tension, différente de la première tension, est appliquée entre les second et

troisième instants, ces étapes étant répétées périodiquement dans le temps et la transformée de Fourier du signal délivré par le détecteur étant effectuée ;

5 - lorsque la tension entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor est égale à la tension entre l'électrode de grille et l'électrode de source du transistor, et que ces deux tensions sont appliquées pendant une courte période de temps, le courant qui circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor apparaît après un temps caractéristique de la concentration 10 en gaz polluant ;

15 - après application d'une première tension entre l'électrode de grille et l'électrode de source du transistor et mesure de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor, une seconde tension est appliquée entre l'électrode de grille et l'électrode de source du transistor de telle sorte que ladite intensité du courant revienne à zéro, cette seconde tension ayant un signe opposé à ladite première tension.

20 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante de plusieurs de ses formes de réalisation, données à titre d'exemple non limitatif, en regard des dessins joints.

Sur les dessins :

25 - la figure 1 est une vue schématique d'un transistor moléculaire relié à un dispositif de mesure, cet ensemble étant utilisable dans un détecteur selon une première forme de réalisation de l'invention ;

30 - la figure 2 est une vue analogue à la figure 1, pour une seconde forme de réalisation du détecteur fabriquée par microlithographie ;

- les figures 3a et 3b sont des vues de dessus représentant respectivement deux réalisations envisagées pour les régions source et drain d'un transistor utilisable dans le détecteur des figures 1 et 2 ;

5 - la figure 4 est une vue en perspective partielle d'un détecteur selon une troisième forme de réalisation de l'invention ;

10 - les figures 5 à 7 sont des vues schématiques analogues à la figure 4, pour respectivement des quatrième, cinquième et sixième formes de réalisation du détecteur ;

15 - la figure 8 est une vue en perspective partielle de moyens de mesure différentielle : un premier détecteur selon l'invention est en contact avec une atmosphère d'au moins un gaz polluant, tandis qu'un second détecteur selon l'invention est en contact avec la même atmosphère dans laquelle un ou plusieurs gaz polluants initiaux ont été retirés ;

20 - la figure 9 est une courbe représentative de l'évolution du courant circulant entre le drain et la source du transistor en fonction du temps, lorsque le détecteur est soumis alternativement à une atmosphère confinée (recouvrement statique) et à l'air ambiant (exposition statique), et lorsque le détecteur comprend, comme couche de matériau moléculaire, une couche quasi amorphe de $(F_z)_xPcZn$, pour deux expériences consécutives ;

25 - la figure 10 est une courbe représentative de l'évolution du courant circulant entre le drain et la source du transistor en fonction du temps, lorsque de l'ozone est détecté par le transistor moléculaire illustré sur la figure 2 ;

30 - les figures 11 et 12 montrent comparativement l'évolution du courant circulant entre le drain et la source du transistor en fonction du temps et l'évolution de la dérivée par rapport au temps de ce courant en fonction du temps,

lorsque le détecteur, comprenant le transistor illustré sur la figure 2, est exposé à de l'air enrichi en ozone ;

- la figure 13 représente le détail du temps de réponse de la dérivée par rapport au temps de l'intensité du courant circulant entre le drain et la source du transistor, lorsque le détecteur est exposé à un flux d'air naturel enrichi en ozone ;

- la figure 14 est une courbe représentative de l'évolution au cours du temps du courant circulant entre le drain et la source du transistor tel que représenté sur la figure 1, lorsque le détecteur est exposé à un flux d'air enrichi en ozone pendant 2 minutes, puis soumis à une atmosphère confinée pendant 8 minutes (recouvrement statique) ;

- les figures 15 et 16 montrent comparativement l'évolution du courant circulant entre le drain et la source du transistor en fonction du temps, selon que la surface intérieure de l'enceinte du détecteur est revêtue ou pas d'un matériau destiné à neutraliser l'ozone lors de la phase d'initialisation ;

- la figure 17 montre l'évolution en fonction du temps de la dérivée par rapport au temps du courant circulant entre les électrodes de drain et de source du transistor illustré sur la figure 2 et utilisé dans le détecteur de la figure 4, l'exposition du détecteur à l'air pollué et le recouvrement statique du détecteur lorsque l'enceinte est close étant effectués tous les deux sans flux de gaz ;

- la figure 18 montre l'évolution en fonction du temps du courant circulant entre les électrodes de drain et de source d'un transistor tel que représenté sur la figure 2, lorsqu'un détecteur comprenant ce transistor est alternativement exposé à 100 ppb de NO₂ dans de l'air synthétique, puis à de l'air synthétique pur ;

- la figure 19 montre l'évolution en fonction du temps du courant circulant entre les électrodes de drain et de source du transistor, lorsque le détecteur est exposé à des concentrations croissantes de NO₂ dans de l'air synthétique,
5 puis soumis à un flux d'air synthétique ;

- la figure 20 montre l'évolution en fonction du temps du courant circulant entre les électrodes de drain et de source du transistor, lorsque le détecteur a été exposé à de l'air synthétique contenant NO₂, tandis que simultanément les tensions
10 V_{GS}=V_{DS}=-3V ont été appliquées ;

- la figure 21 montre l'évolution en fonction du temps du courant circulant entre les électrodes de drain et de source du transistor, avec un mode d'application différent de celui utilisé le plus communément, les tensions V_{GS}=V_{DS}=-3V étant
15 appliquées sous forme de créneaux d'une seconde ;

- la figure 22 montre l'évolution en fonction du temps du courant circulant entre les électrodes de drain et de source du transistor, le protocole de mesure impliquant une mesure du temps de délai de réponse du détecteur ;

- la figure 23 montre l'évolution en fonction du temps du courant circulant entre les électrodes de drain et de source du transistor, lorsque le détecteur comprenant le transistor de la figure 2 comporte un couvercle mobile dont l'ouverture est asservie mécaniquement à une mesure électrique, la figure représentant la façon dont sont restaurées les propriétés du détecteur par l'application d'une tension V_{GS} de signe inverse à la tension V_{GS} appliquée en vue de la mesure.
20
25

En référence à la figure 1, le transistor, désigné par la référence numérique 13, est un transistor à effet de champ.
30 Il comporte :

- un substrat conducteur métallique 1 formant l'électrode de grille G du transistor et qui est, par exemple, un cristal de silicium fortement dopé ;

5 - une ou plusieurs couches isolantes 2, 3, par exemple d'oxyde de silicium (SiO_2) et de nitrure de silicium (Si_3N_4), déposée sur le substrat 1 ;

- une couche 4 de matériau moléculaire, par exemple de métallophthalocyanine, déposée sur la couche 2, 3 ;

10 - et deux électrodes de drain 5 et de source 6 déposées sur la couche 4, et constituant le reste du transistor.

Ce transistor est relié à un dispositif de mesure 7 de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de drain 5 et l'électrode de source 6, laquelle sera désignée par la suite par I_{DS} . Dans cet exemple, ce dispositif de mesure est un dispositif qui mesure l'intensité I_{DS} après application d'une tension drain-source V_{DS} et d'une tension grille-source V_{GS} , alors qu'un gaz à détecter est au contact de la couche 4 de métallophthalocyanine. Les tensions V_{DS} et V_{GS} généralement appliquées sont continues, mais on verra dans la suite de la 20 description que des tensions V_{DS} et V_{GS} d'un autre type peuvent être utilisées.

En référence à la figure 2, le transistor 13 représenté est obtenu par microlithographie, ce qui n'est pas le cas du transistor de la figure 1 qui est réalisé par masquage.

25 D'une façon analogue au transistor de la figure 1, le transistor représenté sur la figure 2 comporte :

- un substrat conducteur métallique 1 formant l'électrode de grille du transistor et qui est, par exemple, un cristal de silicium fortement dopé.

30 - une couche isolante 2, par exemple d'oxyde de silicium (SiO_2), déposée sur la couche 1 ;

- une couche isolante 3, par exemple de nitrure de silicium (Si_3N_4), déposée sur la couche 2 ;

- une couche 4 de matériau moléculaire, par exemple de métallophthalocyanine, déposée sur la couche 3 ;

5 - et deux électrodes de drain 5 et de source 6 placées au dessous de la couche 4, et constituant le reste du transistor.

Dans cet exemple, les électrodes de drain 5 et source 6 sont reliées respectivement par des connexions respectives 8' 10 et 8 aux bornes d'un circuit électrique constitué par une alimentation électrique 9 et un dispositif 10 de mesure de I_{DS} . L'alimentation 9 peut délivrer par exemple une tension continue, alternative, impulsionale, ou encore une rampe de tension.

15 L'électrode de grille 1 est, quant à elle, reliée, par l'intermédiaire d'une connexion 11, à une alimentation 12 qui permet de faire varier la tension grille-source V_{GS} . Cette électrode de grille 1 peut être aussi reliée directement à la terre.

20 Le transistor 13 ainsi formé est sensible à l'action d'un ou de plusieurs gaz polluants. D'une manière générale, le ou les gaz polluants admis dans le détecteur sont des éléments constitutifs d'un mélange de gaz, ces éléments étant choisis dans le groupe comprenant notamment l'ozone, HF, CO, 25 CO₂, SO₂, l'aniline, ASR₃ R étant un groupe alkyle, NO, NO₂, Cl₂, ClCN, DMF, Me₂S, H₂S, RSH R étant un groupe alkyle, H₂O₂, COCl₂, CS₂, NO ou leurs mélanges.

30 La couche 2 peut être obtenue par oxydation de la couche supérieure du substrat 1. Elle peut également être obtenue par dépôt. L'épaisseur de la couche 2 est par exemple de 500 Å.

La couche 3 de nitride de silicium peut être obtenue par un plasma de SiH₄/NH₃ ou par dépôt chimique en phase vapeur. Le Si₃N₄ peut aussi être déposé par pulvérisation. L'épaisseur de la couche 3 est par exemple de 600 Å.

5 La couche 4 de métallophthalocyanine a une épaisseur égale à par exemple 500 Å.

10 Les électrodes de drain 5 et de source 6 sont constituées respectivement, par exemple, par des couches d'or ayant chacune une épaisseur de, par exemple, 500 Å, elles-mêmes déposées sur des couches de chrome ayant chacune une épaisseur de, par exemple, 100 Å, pour améliorer les contacts.

Les figures 3a et 3b montrent des exemples préférés de réalisation des électrodes de drain et source 5 et 6.

15 Dans l'exemple de la figure 3a, les électrodes 5 et 6 sont interdigitées. Chaque électrode comprend par exemple seize doigts dont la longueur l est d'environ 600 micromètres. En conséquence, la largeur du canal de conduction, désignée par W, est de l'ordre de 20000 micromètres. La distance interélectrodes L vaut, dans cet exemple, 10 micromètres. Dans 20 ces conditions, le rapport W/L du transistor constitué est de l'ordre de 2000.

25 La figure 3b montre une autre réalisation dans laquelle la longueur l=W des deux électrodes longilignes 5 et 6 est de 3000 micromètres. La distance interélectrodes L a été réalisée pour des valeurs de 10, 20, 50 ou 100 micromètres. Le rapport W/L est, dans ce cas, de 300 maximum.

30 Les modes de réalisation des figures 3a et 3b concernent une fabrication du transistor de type microlithographique. Le dispositif schématisé figure 1 est plus conventionnel et ne nécessite que l'utilisation d'un cache (fil, ruban ou masque).

En référence aux figures 1 et 2, le dispositif de mesure selon l'invention comporte un circuit pour mesurer l'intensité du courant qui circule entre le drain 5 et la source 6 du transistor lorsque la couche 4 est soumise à l'influence d'un ou de plusieurs gaz polluants. En pratique, le circuit et les moyens électriques sont réalisés par un microcontrôleur qui effectuera une conversion analogique numérique de la valeur du courant mesuré et qui comportera une horloge, des compteurs, ainsi qu'un programme préenregistré pour délivrer un signal de mesure à intervalle régulier ou irrégulier.

Au besoin, le microcontrôleur sera perfectionné et capable d'effectuer un traitement de l'évolution des mesures dans le temps. Ces techniques de traitement de signal sont de type connu.

En référence maintenant à la figure 4, on va décrire un mode de réalisation avantageux d'un détecteur de l'invention et le procédé de mesure associé à ce détecteur.

Sur la figure 4, le détecteur comprend un caisson 14 qui contient un transistor 13 conforme à celui de la figure 1 ou 2, un circuit électronique de traitement de l'information (non représenté), les piles (non représentées) de l'alimentation électrique et un écran à cristal liquide (non représenté).

A titre indicatif, le caisson 14 a par exemple des dimensions hors tout égales à environ $10*5*3 \text{ cm}^3$.

La couche de matériau moléculaire 4 forme la face supérieure du transistor 13, susceptible d'être en contact direct avec l'atmosphère.

Le caisson 14 est équipé d'un couvercle amovible 15 qui est, dans cet exemple, pivotant par rapport au caisson 14. Le caisson 14 comporte une surface intérieure 14a revêtue d'un

matériau apte à réagir avec l'un ou plusieurs des gaz polluants à détecter, tel que par exemple le Duralumin (alliage connu d'aluminium, de cuivre et de magnésium), l'acier inoxydable, des matières polymères. Ledit matériau peut également comprendre sur une partie de sa surface un composé susceptible de réagir avec un ou plusieurs des gaz polluants à détecter, ce composé étant choisi en fonction du ou des gaz à détecter.

Un des principes de mesure est le suivant (figure 17). A un premier instant t_1 , l'ouverture du caisson 14 est dégagée pour permettre l'admission d'un mélange gazeux contenant un ou plusieurs gaz polluants, tel que par exemple l'ozone. L'ouverture du caisson 14 reste dégagée jusqu'à un second instant t_2 , la différence t_2-t_1 étant égale à environ 2 mn dans cet exemple. Le transistor 13 est soumis, pendant cet intervalle de temps, à l'influence du ou des gaz polluants, l'exposition à ce ou ces gaz étant par exemple statique, c'est à dire sans création de flux de celui-ci. Au cours de cette durée t_2-t_1 , le dispositif de mesure 10 effectue la mesure de I_{DS} et calcule dI_{DS}/dt . Ceci constitue la première phase de la détection. A l'instant t_2 , le couvercle 15 est rabattu de manière à obturer l'ouverture du caisson 14 et la mesure de I_{DS} se poursuit jusqu'à un troisième instant t_3 . Dans cet intervalle de temps t_3-t_2 , un ou plusieurs des gaz polluants est détruit ou adsorbé par un élément constitutif du caisson 14. Pour l'ozone, il pourra s'agir de duralumin ou de produits polymères. Cette durée t_3-t_2 constitue l'initialisation du détecteur. Cette initialisation dure environ 8 minutes dans cet exemple. Dans une troisième phase débutant au troisième instant t_3 par une ouverture du couvercle 15 et se terminant à un quatrième instant t_4 par la fermeture du couvercle 15, le transistor est de nouveau exposé au mélange gazeux dans son intégralité. Dans l'intervalle de temps t_4-t_3 , on mesure I_{DS} ,

d I_{DS} /dt ou des paramètres électriques proches. La quantité du ou des gaz polluants est donnée soit par I_{DS} ou d I_{DS} /dt à un instant donné, soit par la valeur maximale de d I_{DS} /dt, soit par un paramètre découlant logiquement de ces mesures. Un étalonnage préalable permet de donner une valeur quantitative à la teneur en gaz polluant(s).

Les étapes décrites ci-dessus peuvent ensuite être répétées pendant une pluralité de cycles, une meilleure précision pouvant être obtenue en effectuant des moyennes pour diverses mesures.

Un exemple d'utilisation du détecteur ci-dessus consiste à disposer le caisson 14 dans une boîte à gants qui est alimentée par de l'air ambiant chargé en ozone (environ 40 ppb). Par ailleurs, une lampe 16 est disposée au dessus du caisson 14 de façon à éclairer la couche mince de métallophthalocyanine du transistor 13. L'utilisation d'une telle lampe présente l'avantage d'entraîner une augmentation de la sensibilité du détecteur et aussi de permettre d'élargir la gamme des produits détectés. A titre indicatif, la lampe 16 fournit approximativement un éclairement correspondant à 100 milliwatt par cm².

Comme on peut le voir sur la figure 4, une résistance chauffante 17 peut en outre être utilisée de manière à porter le détecteur à une température donnée, par exemple de l'ordre de 100°C, ceci afin de favoriser la migration des espèces constitutives du matériau moléculaire de la couche 4. De préférence, la résistance chauffante 17 est constituée par une résistance gravée et isolée électriquement sur la face arrière du substrat 1 du transistor 13. Cependant, d'autres géométries déjà connues peuvent être utilisées pour la résistance chauffante (radiateur). L'utilisation d'une résistance de platine permet d'obtenir, en plus de la mesure

de I_{DS} , la mesure de la température du détecteur. Les résultats peuvent être disponibles sur une interface de type conventionnel.

Dans une variante de réalisation représentée schématiquement sur la figure 5, on utilise, à la place du caisson 14, une enceinte qui se présente sous la forme d'un tube à parois réalisées par exemple en matériaux polymères, le tube ayant, dans cet exemple, une capacité de 25 ml. Un élément commandé d'admission d'un ou de plusieurs gaz polluants, par exemple une électro-pompe P, est relié en aval (en trait plein sur la figure 5) ou en amont (en pointillé sur la figure 5) du tube 14. Le transistor 13 est disposé à l'intérieur du tube 14.

Pendant une durée qui vaut, dans cet exemple, environ 2 mn, un flux d'air pollué, dont on veut par exemple titrer l'ozone, est admis dans le tube 14 par actionnement de l'électro-pompe P, et le dispositif de mesure 10 effectue la mesure de I_{DS} (et ensuite, éventuellement la dérivée dI_{DS}/dt). A titre indicatif, ce flux d'air est compris entre 0.4 l/mn et 1 l/mn. A la différence de l'exemple précédent représenté sur la figure 4, l'exposition du détecteur à l'air pollué est ici dynamique compte tenu de l'électro-pompe P. Une fois les 2 mn écoulées, la pompe P est arrêtée pendant environ 8 mn dans cet exemple, durée pendant laquelle l'ozone se détruit sur les parois du tube 14. Cette étape est assimilable au recouvrement statique du caisson de la figure 4. Au cours de cette durée, le dispositif de mesure 10 effectue la mesure de I_{DS} (et ensuite la dérivée dI_{DS}/dt). Le processus décrit ci-dessus est ensuite réitéré pendant une pluralité de cycles.

Dans l'exemple représenté sur la figure 6, le détecteur est identique à celui représenté sur la figure 5, à la différence qu'un moyen générateur de courant de convection, tel qu'un agitateur ou une turbine T, est disposé dans le tube 14,

de façon à accélérer le flux d'air pollué à l'intérieur du tube, uniquement pendant les instants où la pompe P est arrêtée.

Dans l'exemple représenté sur la figure 7, le détecteur
5 est identique à celui représenté sur la figure 5, à la différence qu'au moins un circuit, constitué par une électrovanne montée en série avec un moyen de destruction sélective d'un ou de plusieurs gaz polluants, tel que par exemple un filtre, est relié en amont du tube 14. Ce type de détecteur est particulièrement bien adapté dans le cas où il
10 est exposé à un mélange de gaz polluants. Plus particulièrement dans cet exemple, il est prévu deux circuits, dont l'un est constitué par une électrovanne V1 et un filtre F1, et l'autre est constitué par une électrovanne V2 et un filtre F2. Ces deux
15 circuits sont reliés en amont du tube 14 de façon à admettre sélectivement dans le tube 14 un ou plusieurs gaz polluants constitutifs du mélange de gaz auquel est exposé le transistor
13.

Un autre mode de réalisation du détecteur de
20 l'invention est maintenant proposé en référence à la figure 8. Selon cette figure, deux détecteurs D1 et D2, conformes à l'invention et tous deux identiques, reçoivent par un orifice d'entrée respectif O1, O2, un gaz dont la teneur en ozone doit être mesurée. L'un des détecteurs, par exemple D1, comporte en
25 outre un dispositif 18 de filtrage. Ce dispositif de filtrage 18 comporte par exemple un filtre constitué de copeaux de duralumin, provoquant une décomposition rapide de l'ozone présente dans l'atmosphère polluante injectée. A la différence du détecteur D1, le détecteur D2, qui n'est pas relié à un dispositif de filtrage, admet directement, par son orifice O2,
30 l'atmosphère polluante telle qu'elle est injectée. La mesure électrique du détecteur D1 et celle du détecteur D2 sont

reliées en commun à un comparateur 19 qui est destiné à normaliser les résultats délivrés par les deux détecteurs D1 et D2.

La particularité du détecteur de l'invention, dont 5 différents modes de réalisation viennent d'être décrits ci-dessus, réside dans le fait qu'il présente une réactivité à la présence de l'ozone ou d'autres gaz polluants dans l'atmosphère mesurée. Le phénomène qui se produit est un phénomène 10 d'oxydation partielle de la couche de matériau moléculaire 4 par le ou les gaz polluants, ce qui a pour effet de doper le matériau de ladite couche 4 et de constituer ainsi une couche plus ou moins conductrice, plus ou moins dopée selon la concentration en ozone ou en autres espèces oxydantes. Un dopage de type N peut être envisagé avec des gaz réducteurs. Le 15 phénomène évolue avec le temps. L'invention est caractérisée par le fait qu'une couche mince de matériau moléculaire constituante la partie électroactive d'un transistor à effet de champ est utilisée pour détecter et titrer un ou plusieurs gaz polluants constitutifs d'un mélange de gaz. La sélectivité de 20 détection est assurée par la comparaison entre une mesure effectuée sur le mélange gazeux dans son intégralité et une autre effectuée sur ce même mélange gazeux auquel on a ôté un ou plusieurs constituants par adsorption ou destruction chimique.

25

EXEMPLES

EXAMPLE1: Procédé de préparation de dérivés de phtalocyanines permettant l'obtention de couches amorphes (ou quasi amorphes) de matériau moléculaire.

Le mode opératoire dans un exemple a été, pour synthétiser de la phtalocyanine de zinc, de constituer un mélange de 0,96 g phtalonitrile (Mw : 128.13 ; 7.5

5 mmoles)/1.23 g de 4,5- difluorophthalonitrile (Mw : 164.13 ; 7.5 mmoles)/1.96 g Zn et 18 ml de chloronaphtalène. Les proportions théoriques de chacun des produits peuvent être calculées en postulant une réactivité égale pour les deux types de phtalonitriles.

10 La spectrométrie de masse (ionisation chimique ; NH₃) a permis de vérifier que les produits attendus étaient bien synthétisés. Il a été vérifié que la sublimation n'altérait pas les proportions relatives des divers constituants de (F₂)_xPcZn.

15 Les spectres d'absorption ultraviolet, visible et infrarouge montrent des différences sensibles entre les deux types de phtalocyanine (PcZn et dérivé partiellement substitué).

PcZn : 344.5 nm ; 604 nm ; 668.5 nm

15 (F₂)_xPcZn : 339 nm ; 599 nm ; 662 nm

Des spectres IR ont été faits sur les deux matériaux précédents. En particulier, des raies caractéristiques de la liaison C-F ont été relevées entre 1050 et 1400 cm⁻¹.

20 Des clichés de diffraction des rayons X ont été effectués sur des films minces déposés sous vide de PcZn et (F₂)_xPcZn. La taille des cristallites a pu être déduite de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction (compte tenu de la largeur naturelle des raies). On a trouvé ainsi que PcZn conduit à une taille de cristallite d'environ 100 nm, ce qui 25 est en accord avec des mesures de microscopie électronique. Dans le cas de (F₂)_xPcZn, le fait d'avoir plusieurs isomères et plusieurs produits conduit à un matériau quasi amorphe. On a pu constater par la suite l'importance de cette observation sur la réactivité du transistor.

30 EXEMPLE 2 : Evolution au cours du temps de l'intensité I_{Ds} du courant circulant entre les électrodes de drain 5 et de

source 6 d'un transistor tel que celui représenté sur la figure 2 lorsqu'on expose une couche mince quasi amorphe (F_2)_xPcZn à de l'air ambiant.

La couche mince de matériau moléculaire est recuite à 5 120°C pendant 1 heure et possède une épaisseur dont la valeur est par exemple égale à 500 Å. Les mesures électriques sont faites de telle façon que $V_{GS}=0$, $V_{DS}=-3V$. En référence à la figure 9, on peut constater que la cinétique d'obtention de l'équilibre est environ 10 fois plus rapide que pour une 10 couche mince de PcNi non substituée polycristalline.

EXEMPLE 3: Evolution au cours du temps de l'intensité I_{DS} du courant circulant entre les électrodes de drain 5 et de source 6 d'un transistor tel que celui représenté sur la 15 figure 2, lorsque de l'ozone est détecté.

La figure 10 représente l'évolution de l'intensité du courant I_{DS} en fonction du temps, le processus de mesure ayant été effectué sur 10 cycles.

En trait plein, on peut observer la réponse (courant 20 drain source I_{DS}) du détecteur de l'invention conforme au principe de la figure 5, lorsqu'il est soumis au traitement suivant :

- pendant 2 mn, le détecteur est exposé à de l'air filtré enrichi en ozone (partie A de la courbe en trait plein 25 de la figure 10). La concentration d'ozone est indiquée par la courbe en pointillé (environ 275 ppb) qui est désignée par la référence numérique 20 sur la figure 10.

- pendant 8 mn (période dite de repos statique), la circulation d'air précédente est interrompue et l'enceinte 30 n'est en contact avec le milieu extérieur qu'à travers un orifice de sortie de faible diamètre. L'ozone se détruit

graduellement sur les parois du caisson 14 (partie B de la courbe en trait plein de la figure 10).

Les mesures sont faites en courant continu avec $V_{GS}=V_{DS}=-3V$.

5 L'électrode de source est reliée à la terre.

EXEMPLE 4 : Comparaison du courant I_{DS} et de la dérivée dI_{DS}/dt lorsque le détecteur comprend le transistor illustré sur la figure 2 et est basé sur le principe montré figure 5, ce 10 détecteur étant exposé à de l'air enrichi en ozone.

Les figures 11 et 12 montrent l'évolution au cours du temps de I_{DS} et dI_{DS}/dt pour différentes concentrations en ozone dans de l'air filtré préalablement sur charbon actif. Les concentrations d'ozone sont indiquées par les courbes en 15 pointillé 21, l'échelle de droite indiquant les teneurs en ozone exactes telles que mesurées par un appareil métrologique (environnement SA O₃41M). Lors de l'exposition dite dynamique du détecteur, le flux d'air est de 1,6 l/mn. Cette période est suivie d'une phase de recouvrement statique (8 mn) durant 20 laquelle la pompe est arrêtée et le flux interrompu. Les conditions de mesure sont telles que $V_{DS}=V_{GS}=-3V$ et $V_s=0$. Dans le cas présent, on retient comme indication de la teneur en ozone la valeur de $(dI_{DS}/dt)_{max}$, c'est à dire le maximum de cette dérivée lors de la phase d'exposition. Ce principe de mesure 25 permet de s'affranchir de certaines des limitations liées à la mesure directe de I_{DS} telles que la dérive de I_{DS} en fonction du temps, ou un certain manque de reproductibilité.

EXEMPLE 5 : Détail du temps de réponse du détecteur sur la 30 courbe représentant l'évolution au cours du temps de dI_{DS}/dt , lors de l'exposition du détecteur à un ou plusieurs gaz polluants.

La figure 13 montre la réponse d'un détecteur comportant un transistor telle que celui illustré sur la figure 2.

L'air naturel est enrichi en ozone par l'utilisation 5 d'une lampe à mercure. Une pompe montée en aval de l'enceinte (25 ml) contenant le détecteur permet une exposition sous flux durant 2 mn. Simultanément, un prélèvement d'air est effectué pour titrer l'ozone grâce à un appareil métrologique. Le recouvrement est statique (8 mn) et est obtenu par arrêt de la 10 pompe génératrice de flux de gaz. L'état de marche ou d'arrêt de la pompe (ON/OFF) est indiqué sur la courbe par des cercles blancs (courbe 22). La valeur de dI_{DS}/dt est indiquée par des cercles noirs (courbe 23).

Il est aisé de remarquer que le temps de réponse du 15 détecteur est bien plus court que le temps total d'exposition. Sur la figure 13, on note un temps de réponse d'environ 10s. Toutefois, ce temps pourrait être encore réduit si les divers volumes morts (tube, enceinte) étaient également réduits.

Les mesures de I_{DS} sont telles que $V_{GS}=V_{DS}=-3V$.

20 La concentration d'ozone engendrée est de l'ordre de 40 ppb.

EXEMPLE 6 : Evolution au cours du temps de I_{DS} d'un détecteur 25 comprenant un transistor tel que celui illustré sur la figure 1, ce détecteur étant exposé à de l'air filtré enrichi en ozone.

La figure 14 montre la variation de I_{DS} d'un détecteur fabriqué selon des techniques ne nécessitant pas la microlithographie. Une couche mince de phtalocyanine de nickel 30 (PcNi) est déposée sur les couches isolantes 2, 3 (SiO_2 et Si_3N_4).

Des électrodes d'or sont ensuite déposées, la distance interélectrodes ($50\mu\text{m}$) étant garantie grâce à un masque constitué d'un fil.

5 L'exposition est faite sous flux (pendant 2 mn) d'air filtré enrichi en ozone. Le recouvrement est statique. Le détecteur de mesure est représenté schématiquement figure 5.

Les mesures électriques se font dans des conditions différentes de celles utilisées le plus souvent.

Dans cet exemple, $V_G=V_S=0$, $V_{DS}=+20\text{V}$.

10 La tension V_{GS} est appliquée pendant une seconde et I_{DS} est mesurée après 0,2 s.

15 Il est remarquable de constater que la sensibilité des transistors fabriqués selon les schémas des figures 1 et 2, bien que très différents dans leur mode de fabrication, est approximativement la même.

EXEMPLE 7 : Evolution au cours du temps de I_{DS} avec le transistor illustré sur la figure 2 et utilisé dans le détecteur de la figure 5, lorsqu'on expose ce détecteur à un 20 flux d'air filtré enrichi en ozone (30 ppb).

La pompe est montée en amont de l'enceinte (25 ml) contenant le détecteur. Comme dans la plupart des exemples précédents, la phase d'exposition sous flux dure 2 mn, tandis que le recouvrement statique dure 8 mn.

25 L'examen des figures 15 et 16 montre la différence de réponse du détecteur selon que l'enceinte est intérieurement revêtue d'indigo qui est un réactif connu pour réagir sélectivement avec l'ozone (figure 15), ou selon que l'enceinte est laissée sans revêtement particulier (figure 16). La 30 comparaison montre une réponse très nettement améliorée par la présence de la couche d'indigo.

EXEMPLE 8 : Evolution au cours du temps de la dérivée par rapport au temps de l'intensité I_{DS} , lorsqu'on utilise le détecteur comprenant l'enceinte illustrée sur la figure 4 et le transistor illustré sur la figure 2.

5 La figure 17 indique l'évolution au cours du temps de la dérivée par rapport au temps de l'intensité I_{DS} , lorsque le détecteur est exposé à de l'air naturel enrichi en ozone par une lampe au mercure (40 ppb environ). Le détecteur est placé dans un caisson 14 présentant des dimensions hors tout 10 de $10*5*3 \text{ cm}^3$ environ et contenant tous les composants nécessaires à un fonctionnement autonome du détecteur. Il s'agit donc d'un détecteur portatif. L'exposition est dite statique car aucun flux de gaz n'est nécessaire pour la 15 détection, la seule ouverture du couvercle mobile 15 solidaire du caisson 14 permettant ladite exposition statique.

La phase de recouvrement statique se fait par simple fermeture du couvercle 15, isolant ainsi le détecteur de l'air extérieur et permettant à l'ozone, contenu dans l'air 20 se trouvant à l'intérieur du caisson 14, de s'adsorber ou de se décomposer sur les parois intérieures du caisson 14.

Sur la figure 17, seule la dérivée par rapport au temps dI_{DS}/dt est représentée lors de la phase d'exposition 25 (2 mn) suivie de la phase de recouvrement statique (8 mn).

La concentration en ozone telle que mesurée par un appareil métrologique commercial est indiquée par la courbe pointillée 24.

30 **EXEMPLE 9 : Evolution au cours du temps de l'intensité I_{DS} pour un détecteur comprenant un transistor tel que représenté sur la figure 2, le détecteur étant exposé à un flux d'air**

synthétique contenant NO_2 , la mesure de la concentration en NO_2 se faisant par comparaison avec une mesure faite sous flux d'air synthétique pur.

La figure 18 montre l'évolution au cours du temps de I_{DS} pour un détecteur soumis successivement à un flux d'air synthétique contenant 100 ppb de NO_2 , à l'instant désigné par $t'1$ sur la figure 18 jusqu'à un instant ultérieur indiqué par $t'2$ (l'intervalle $t'2-t'1$ est d'environ 80 mn dans cet exemple). A l'instant $t'2$, le flux précédent est remplacé par un flux d'air synthétique pur afin de retrouver les propriétés originelles du détecteur.

La couche de matériau moléculaire 4 utilisée est une couche de phtalocyanine de nickel d'une épaisseur d'environ 300 Å.

Les conditions de mesures électriques sont les suivantes :

- polarisation continue du transistor à $V_{GS}=V_{DS}=-5\text{V}$,
- durée entre chaque détermination de $I_{DS}= 5\text{s}$,
- aucune tension n'est appliquée lorsque le détecteur

est soumis au flux d'air synthétique pur.

EXEMPLE 10 : Evolution au cours du temps de l'intensité I_{DS} pour un détecteur comprenant un transistor tel que celui représenté sur la figure 2 et soumis à des concentrations croissantes de NO_2 dans de l'air synthétique sous flux d'air, ces périodes étant suivies d'une phase de recouvrement dynamique pendant laquelle le détecteur est soumis à un seul flux d'air synthétique.

La figure 19 montre 6 cycles de mesure exposition dynamique/ recouvrement dynamique. Pendant les diverses phases d'exposition, la concentration en NO_2 varie. Sur la figure 19, on a reporté successivement les concentrations 50,

100, 150, 200, 250 et 300 ppb de NO₂. Il est remarquable de noter la proportionnalité observée entre l'intensité maximale de I_{DS} et la teneur en ozone. Il est également remarquable de noter que le retour à l'état originel du détecteur (soit 5 avant son exposition à NO₂) est excellent, bien que nécessitant dans cet exemple un temps assez long (2 heures).

L'utilisation de couches minces polycristallines de P_cNi (300 Å) a été faite dans cet exemple.

10 L'utilisation de matériaux moléculaires amorphes ou quasi amorphes améliorerait grandement la cinétique de recouvrement.

15 EXEMPLE 11: Evolution au cours du temps de l'intensité I_{DS} du courant circulant entre les électrodes de drain 5 et de source 6 d'un transistor tel que celui représenté sur la figure 2, lorsque le détecteur est exposé à un flux d'air synthétique contenant 100 ppb de NO₂ alors qu'on applique simultanément les tensions V_{GS}=V_{DS}=-3V. Les cycles 20 d'exposition dynamique/ recouvrement dynamique sont de 2 mn/ 8 mn. Aucune polarisation du transistor n'est appliquée lors du recouvrement sous flux d'air synthétique pur.

25 En référence à la figure 20, il est possible d'observer que I_{DS} atteint d'abord un maximum aux temps courts après l'application de la tension V_{GS}=V_{DS}, puis qu'elle décroît pour croître à nouveau vers la fin de la phase d'exposition dynamique. Toutefois, la forme des courbes varie et l'on n'obtient plus qu'une décroissance monotone après 4 à 5 cycles.

30 Ce protocole de mesure est important car il permet de faire une distinction entre divers gaz polluants considérant leur temps de réponse qui est lui même différent vis-à-vis de

celui du détecteur. Un traitement de l'information par transformée de Fourier est alors possible.

5 EXEMPLE 12 : Evolution au cours du temps de l'intensité I_{DS} du courant circulant entre les électrodes de drain 5 et de source 6 d'un transistor tel que celui représenté sur la figure 2, pour une variante des protocoles de mesure précédents.

10 La figure 21 montre en trait plein l'évolution de l'intensité I_{DS} au cours du temps, lorsque l'exposition (2 mn) du détecteur se fait sous un flux d'air filtré enrichi en ozone, le recouvrement étant statique et aucun flux d'air ne balayant plus le détecteur.

15 La concentration d'ozone est mesurée avec un appareil métrologique commercial et la teneur en ozone est indiquée par l'échelle de droite et la courbe en pointillé 25.

20 Cet exemple illustre l'utilisation d'un protocole de mesure selon lequel les tensions $V_{GS}=V_{DS}=-3V$ sont appliquées pendant 1s seulement sous la forme de créneaux de tension, ces créneaux de tension étant espacés les uns des autres de 10s.

I_{DS} est mesurée 0,2s après l'application desdites tensions.

25 EXEMPLE 13 : Evolution au cours du temps de l'intensité I_{DS} du courant circulant entre les électrodes de drain 5 et de source 6 d'un transistor tel que celui représenté sur la figure 1, pour une autre variante des protocoles de mesure précédents, dans le cas d'une détermination du taux d'ozone.

30 Le détecteur utilisé comprend une couche mince 4 de phtalocyanine de nickel (distance interélectrodes=50 μm) et est disposé à l'intérieur d'une enceinte en duralumin que l'on peut

clore pour soumettre le transistor à une atmosphère confinée, ou ouvrir pour exposer le détecteur à l'air ambiant.

Les conditions de mesure électrique sont les suivantes :

5 - une impulsion de tension de 10V à $V_{DG}=V_{DS}=-10V$ et à $V_{GS}=0$ est appliquée pendant 200 ms, lesdites impulsions étant séparées les unes des autres d'environ une minute.

10 - I_{DS} n'apparaît pas immédiatement après l'application de l'impulsion de tension, et on mesure en conséquence un délai Δt nécessaire à l'apparition du courant d'intensité I_{DS} .

Selon que le détecteur est exposé à l'air ambiant (courbe 26) ou confiné dans l'enceinte en duralumin (courbe 27), les délais observés Δt_1 et Δt_2 sont différents, tout comme les intensités I_{DS} mesurées après ces délais.

15 Ceci fournit un autre moyen de discrimination envers les divers gaz polluants sans faire appel nécessairement à la destruction sélective d'un des constituants.

EXEMPLE 14 : Evolution au cours du temps de l'intensité I_{DS} 20 du courant circulant entre les électrodes de drain 5 et de source 6 d'un transistor tel que celui représenté sur la figure 1, le protocole de mesure électrique étant analogue à celui de l'exemple 13 ($V_{DC}=V_{DS}=-10V$ pendant 200 ms et mesure de I_{DS} toutes les minutes).

25 L'ouverture commandée du couvercle de l'enceinte renfermant le transistor a permis de faire des mesures différentielles sans intervention manuelle.

Le protocole de mesure est le suivant :

30 - on applique une contre tension de 20V pour neutraliser les porteurs de charge se trouvant à l'interface,

- on mesure par la technique impulsionale décrite ci-dessus la valeur de I_{DS} . Les mesures sont faites dans une enceinte en duralumin close contenant le transistor,

- lorsque $I_{DS} \geq 10^{-9}$ A et $\Delta I_{DS} < 5 \cdot 10^{-10}$ A (sur 1 mn), on ouvre le couvercle de l'enceinte par un moyen mécanique,

- on effectue une mesure à l'air ambiant et on applique immédiatement après une contre-tension de 20V.

Cette façon de faire permet de s'affranchir des problèmes liés à la dérive de I_{DS} avec le temps lorsqu'on expose le détecteur à un ou plusieurs gaz polluants.

REVENDICATIONS

1. Détecteur d'au moins un gaz polluant, comprenant
5 un transistor (13) à effet de champ comportant une électrode
de drain (5) et une électrode de source (6) reliées entre
elles par une partie électroactive (4) qui est constituée
d'une couche de matériau moléculaire, l'électrode de source
et l'électrode de drain de ce transistor étant reliées à un
10 dispositif de mesure de l'intensité (I_{DS}) du courant qui
circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source
du transistor lorsque la couche de matériau moléculaire est
soumise à l'influence dudit au moins un gaz polluant,
caractérisé en ce que le dispositif de mesure comporte des
15 moyens de mesure de l'intensité du courant (I_{DS}) qui circule
entre l'électrode de drain et l'électrode de source du
transistor à au moins un instant donné après l'initialisation
du détecteur, la présence dudit au moins un gaz polluant
provoquant le dopage de ce matériau selon la concentration en
20 gaz polluant, l'intensité et la pente de la croissance du
courant (I_{DS}) étant liées à la concentration en gaz polluant.

2. Détecteur selon la revendication 1, caractérisé
en ce que les mesures électriques sont effectuées par
application d'une tension électrique (V_{DS}) entre l'électrode
25 de drain (5) et l'électrode de source (6) du transistor (13)
et d'une tension électrique (V_{GS}) entre l'électrode de grille
et l'électrode de source du transistor, ces tensions étant
choisies dans le groupe comprenant les tensions continues,
les rampes de tension, les tensions impulsionales et les
30 tensions alternatives.

3. Détecteur selon la revendication 1 ou la
revendication 2, caractérisé en ce que le transistor (13)
comporte :

- un substrat conducteur (1) formant la grille du transistor,

- une couche isolante (2,3) déposée sur le substrat (1), et

5 - ladite couche de matériau moléculaire déposée sur ladite couche isolante pour assurer la conduction entre l'électrode de drain (5) et l'électrode de source (6) du transistor.

10 4. Détecteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que les électrodes de drain (5) et de source (6) sont déposées sur la couche de matériau moléculaire (4) par les techniques choisies dans le groupe comprenant le masquage et la sérigraphie.

15 5. Détecteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que les électrodes de drain (5) et de source (6) sont fabriquées par microlithographie.

20 6. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que la couche isolante (2,3) est constituée d'isolants (SiO_2 , Si_3N_4 ...) ou bien par des couches minces de polymères, de couches de Langmuir Blodgett ou bien de molécules ayant des propriétés d'isolant électrique greffées sur l'électrode de grille du transistor.

25 7. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que la couche isolante (2,3) est déposée par photopolymérisation après greffage ou non dudit substrat conducteur (1).

30 8. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le matériau moléculaire est choisi notamment dans le groupe comprenant les dérivés de phtalocyanines métallées ou non, les porphyrines métallées ou non, les azaporphyrines, les porphyrazines, les

bisphthalocyanines de terres rares, leurs mélanges, et la superposition de plusieurs couches d'entre elles.

5 9. DéTECTeur selon la revendication 8, caractérisé en ce que des unités moléculaires constitutives du matériau moléculaire sont substituées par des atomes, des chaînes paraffiniques, des chaînes polymères telles que des chaînes polyoxyéthyléniques, des groupements anioniques ou cationiques.

10 10. DéTECTeur selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que la couche de matériau moléculaire (4) est déposée éventuellement après dissolution dans un solvant des unités moléculaires constitutives de ladite couche, par sublimation sous vide, par la méthode à la tournette, par sérigraphie, par la méthode de Langmuir Blodgett, et par 15 photopolymérisation.

11. DéTECTeur selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la couche de matériau moléculaire (4) est amorphe ou quasi amorphe, ce par quoi la diffusion des espèces gazeuses au sein de la couche 20 de matériau moléculaire est améliorée.

12. DéTECTeur selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte une source lumineuse (16) pour soumettre le transistor à un flux photonique pendant la détection et la mesure, ladite source 25 lumineuse étant destinée à augmenter la sensibilité du détecteur.

13. DéTECTeur selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comporte une source de chaleur (17) pour augmenter sa température et 30 favoriser la migration des espèces constitutives au sein du matériau moléculaire.

14. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le transistor (13) est disposé dans une enceinte (14) comprenant des moyens commandés d'admission d'au moins un gaz polluant dans un mélange de gaz et un revêtement interne (14a) dont au moins une partie comprend un matériau apte à réagir avec ledit au moins un gaz polluant à détecter, lesdits moyens commandés étant actionnés, d'une part, en admission pour permettre l'introduction dudit au moins un gaz polluant dans un mélange de gaz à l'intérieur de l'enceinte et, d'autre part, en coupure d'admission pour empêcher l'introduction dudit au moins un gaz polluant dans un mélange de gaz à l'intérieur de l'enceinte et favoriser ainsi l'adsorption ou bien la destruction chimique dudit au moins un gaz polluant correspondant, cette dernière étape constituant la phase d'initialisation.

15. Détecteur selon la revendication 14, caractérisé en ce que le matériau de revêtement interne (14a) de l'enceinte (14) est choisi dans le groupe comprenant l'acier inoxydable, un alliage d'aluminium, de cuivre et de magnésium, les matières polymères et comprend sur au moins une partie de sa surface un composé susceptible de réagir avec ledit au moins un gaz polluant à détecter, ledit composé étant choisi en fonction du gaz à détecter dans le groupe comprenant notamment la diphenylbenzidine, des sels de plomb et l'indigo.

16. Détecteur selon la revendication 14 ou la revendication 15, caractérisé en ce que lesdits moyens commandés d'admission de gaz polluant sont choisis dans le groupe comprenant un couvercle (15) mobile et solidaire de l'enceinte (14), et une électro-pompe (P) reliée à l'enceinte.

17. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que l'enceinte (14) comprend en outre des moyens générateurs de courant de convection (T) qui sont mis en fonctionnement lors de la coupure d'admission des moyens commandés d'admission dudit au moins un gaz polluant dans un mélange de gaz pour accélérer le flux dudit au moins un gaz polluant dans un mélange de gaz en direction du revêtement interne (14a) de ladite enceinte.

18. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que l'enceinte(14) est reliée à des moyens de destruction sélective (F1, F2, 18) dudit au moins un gaz polluant.

19. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que ledit au moins un gaz polluant est un élément constitutif d'un mélange de gaz, cet élément étant choisi dans le groupe comprenant notamment l'ozone, HF, CO, CO₂, SO₂, l'aniline, AsR₃ R étant un groupe alkyle, NO, NO₂, Cl₂, ClCN, DMF, Me₂S, H₂S, RSH R étant un groupe alkyle, H₂O₂, COCl₂, CS₂, NO ou leurs mélanges, les gaz toxiques et les gaz dangereux.

20. Procédé de mesure de la concentration d'au moins un gaz polluant constitutif d'un mélange de gaz captés par un détecteur selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

25 a) admettre dans le détecteur ce mélange de gaz entre un premier instant (t1) et un second instant (t2) qui suit ledit premier instant, et mesurer l'intensité du courant (I_{DS}) qui circule entre l'électrode de drain (5) et l'électrode de source (6) du transistor (13), entre les 30 premiers instants,

b) couper cette admission entre le second instant (t2) et un troisième instant (t3) qui suit ledit second

instant (t2), et mesurer l'intensité du courant (I_{DS}) qui circule entre l'électrode de drain (5) et l'électrode de source (6) du transistor (13), dans l'intervalle de temps compris entre les second et troisième instants, cet intervalle constituant l'initialisation du détecteur au cours de laquelle est détruit sélectivement ledit au moins un gaz polluant contenu dans ledit mélange de gaz,

10 c) admettre à nouveau dans le détecteur ledit mélange de gaz entre le troisième instant (t3) et un quatrième instant (t4) qui suit ledit troisième instant (t3), et mesurer l'intensité du courant (I_{DS}) qui circule entre l'électrode de drain (5) et l'électrode de source (6) du transistor (13), entre les troisième et quatrième instants, pour en déduire la concentration dudit au moins un gaz polluant sélectivement détruit à l'étape b).

20 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'étape b) est suivie d'une étape consistant à comparer la valeur de l'intensité (I_{DS}) du courant qui a circulé dans le transistor (13) entre les premier (t1) et second (t2) instants à une valeur de référence fonction dudit au moins un gaz polluant, afin de déterminer la concentration dudit au moins un gaz polluant.

25 22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que :

- à l'étape a) on calcule une valeur de la dérivée par rapport au temps de l'intensité du courant qui a circulé entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor (13) entre les premier et second instants,

30 - à l'étape b) on calcule une valeur de la dérivée par rapport au temps de l'intensité du courant qui a circulé entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor (13) entre les second et troisième instants, et on

compare les dérivées calculées respectivement aux étapes a) et b) à une valeur de référence fonction dudit au moins un gaz polluant afin de déterminer la concentration dudit au moins un gaz polluant.

5 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que les étapes a), b) et c) sont répétées successivement une pluralité de fois.

10 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que la tension (V_{DS}) entre l'électrode de drain (5) et l'électrode de source (6) du transistor est appliquée, tandis qu'est déterminée la dérivée par rapport au temps (dI_{DS}/dt) de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de drain (5) et l'électrode de source (6) du transistor, ladite tension étant 15 continue et étant égale à la tension (V_{GS}) entre l'électrode de grille et l'électrode de source du transistor ou différente de cette tension (V_{GS}).

20 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'un créneau de tension (V_{GS}) est appliqué au cours d'une durée variant de zéro à quelques minutes, tandis que l'intensité (I_{DS}) du courant circulant entre l'électrode de drain (5) et l'électrode de source (6) du transistor est mesurée selon un échantillonnage préalablement choisi.

25 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'une première tension est appliquée entre les premier (t_1) et second (t_2) instants, une seconde tension, différente de la première tension, est appliquée entre les second (t_2) et troisième 30 (t_3) instants, ces étapes étant répétées périodiquement dans le temps et la transformée de Fourier du signal délivré par le détecteur étant effectuée.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que lorsque la tension (V_{DS}) entre l'électrode de drain (5) et l'électrode de source (6) du transistor est égale à la tension (V_{GS}) entre l'électrode de grille et l'électrode de source (6) du transistor, et que ces deux tensions sont appliquées pendant une courte période de temps, le courant d'intensité (I_{DS}) qui circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor apparaît après un temps (Δt) caractéristique 10 de la concentration en gaz polluant.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que après application d'une première tension (V_{GS}) entre l'électrode de grille et l'électrode de source (6) du transistor et mesure 15 de l'intensité du courant (I_{DS}) qui circule entre l'électrode de drain et l'électrode de source du transistor, une seconde tension (V_{GS}) est appliquée entre l'électrode de grille et l'électrode de source (6) du transistor de telle sorte que ladite intensité du courant revienne à zéro, cette seconde 20 tension ayant un signe opposé à ladite première tension.

1/11

FIG.1.

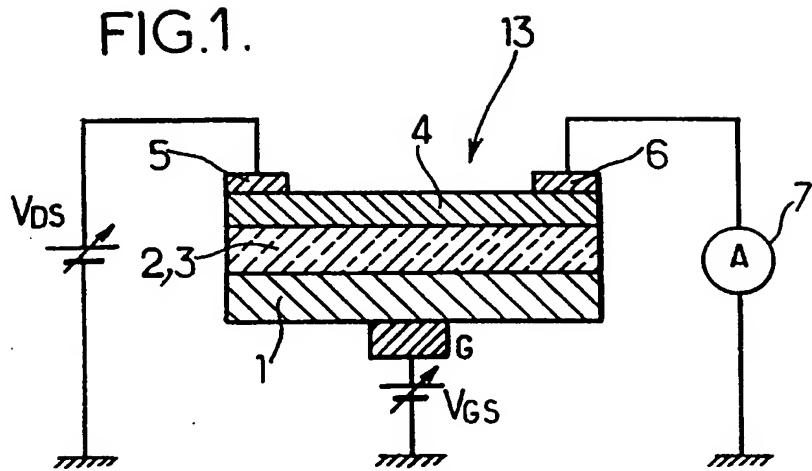
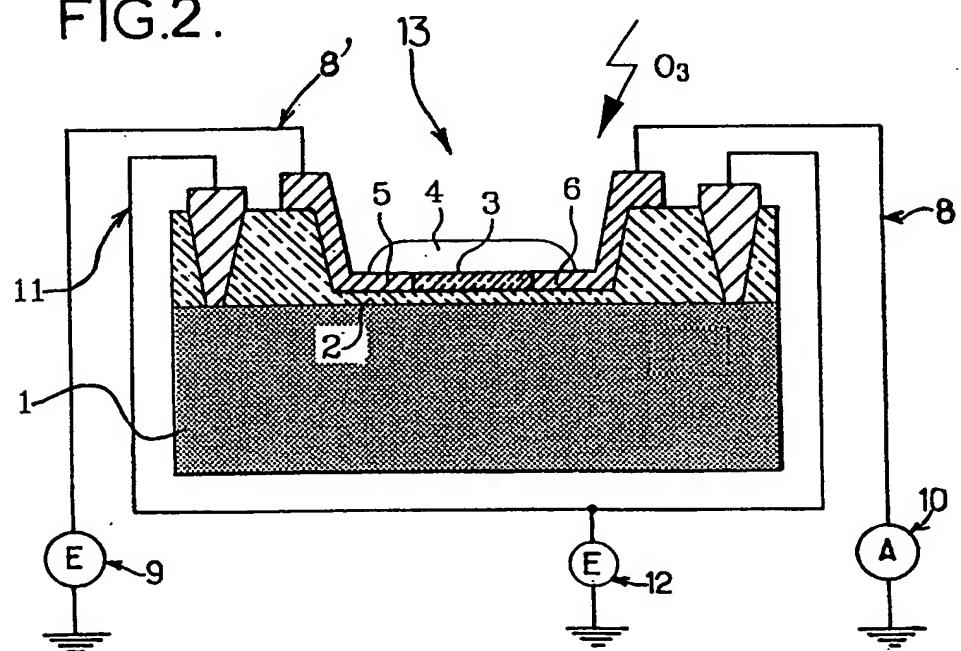


FIG.2.



2/11

FIG.3a.

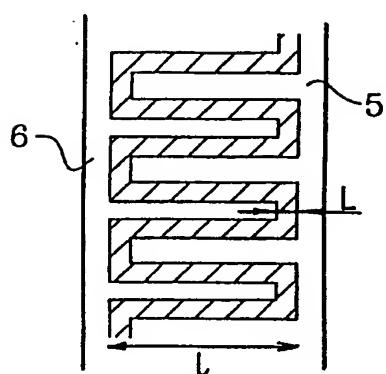


FIG.3b.

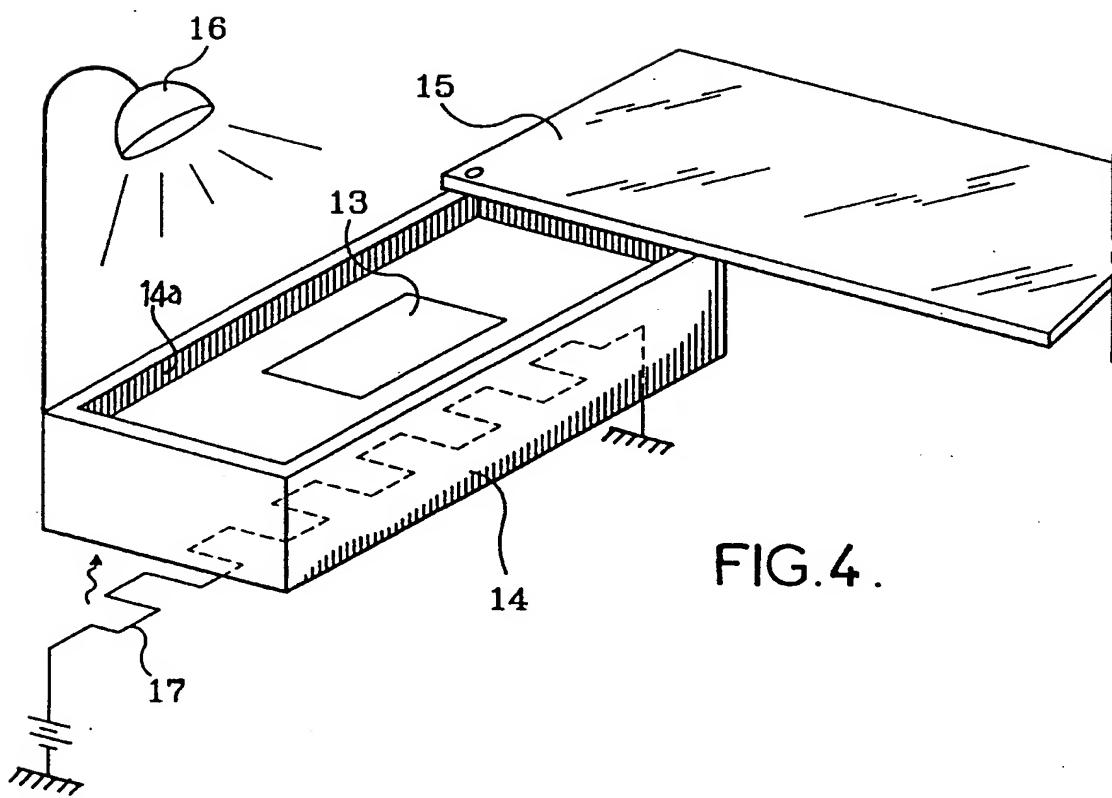
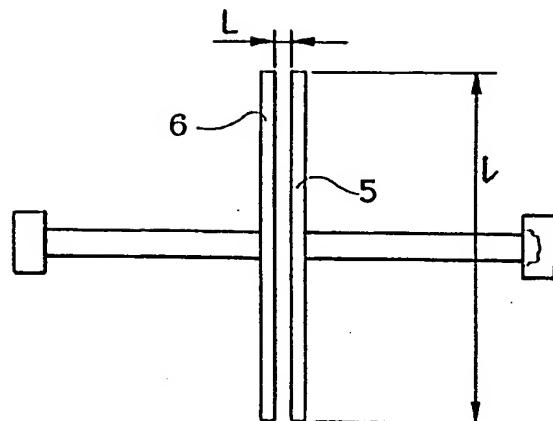
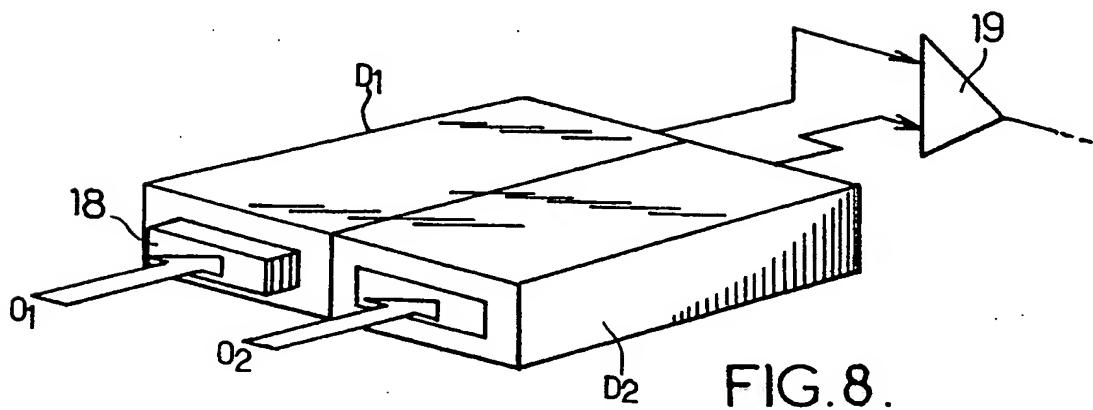
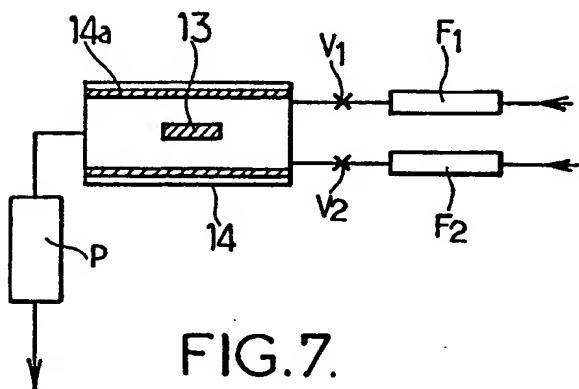
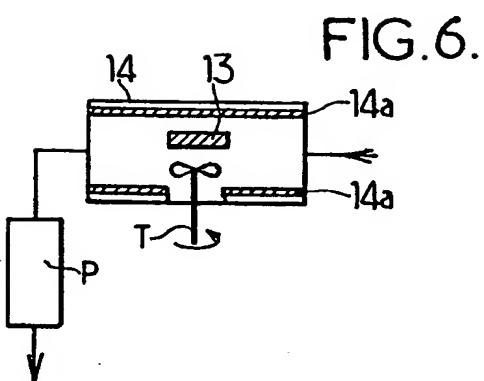
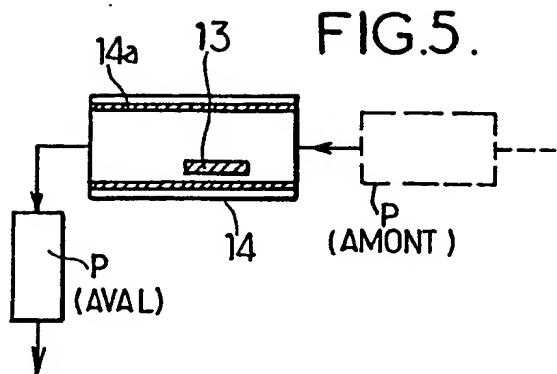


FIG.4.

3/11



4/11

FIG.9.

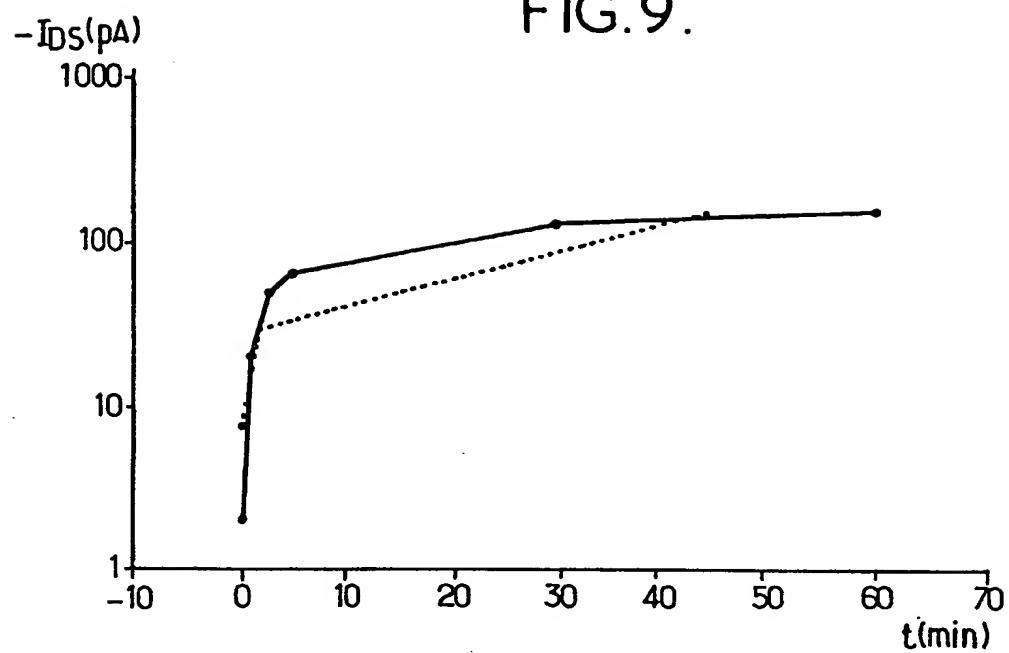
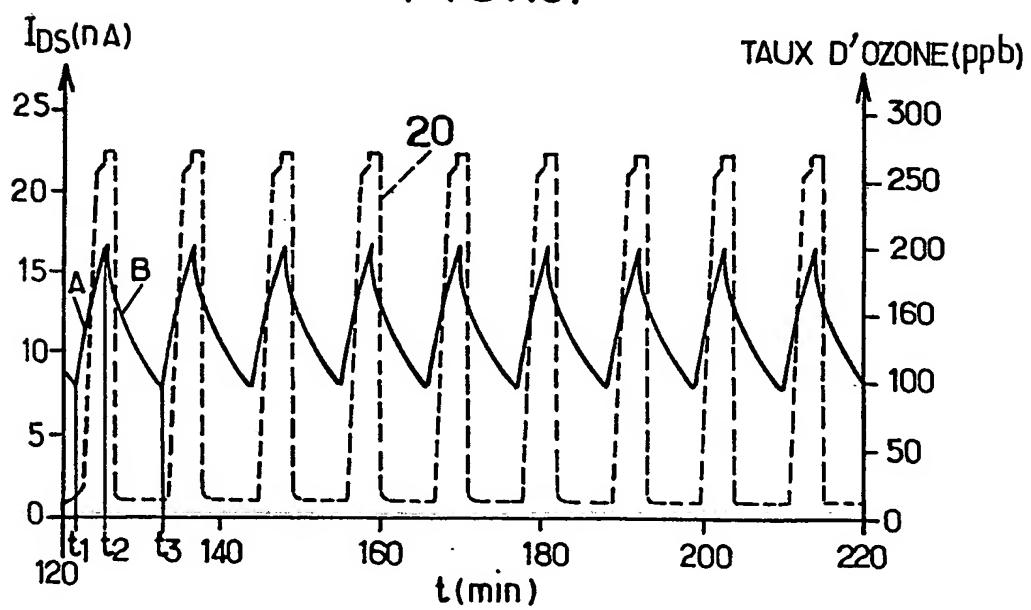
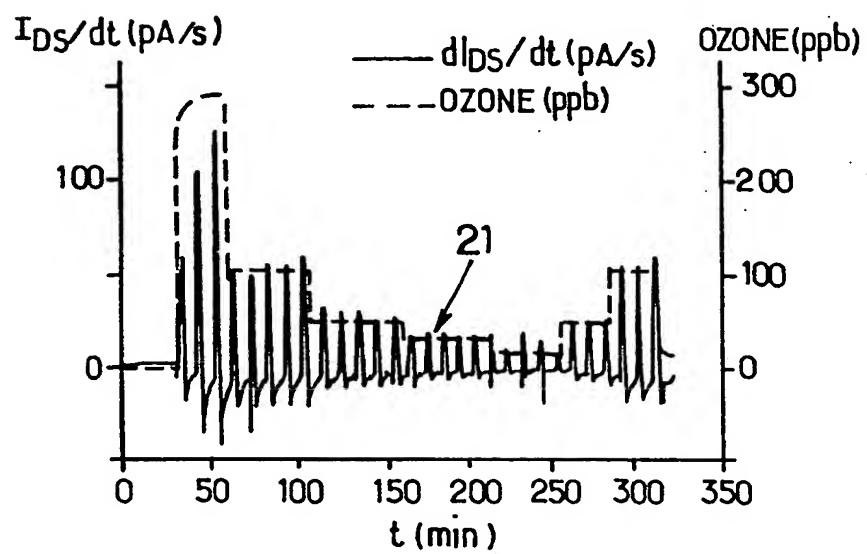
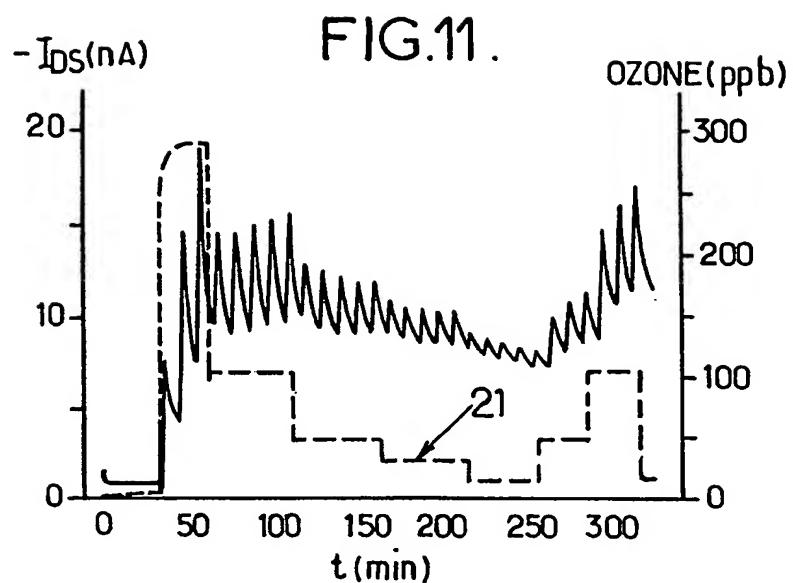


FIG.10.



5/11

**FIG.12.**

6/11

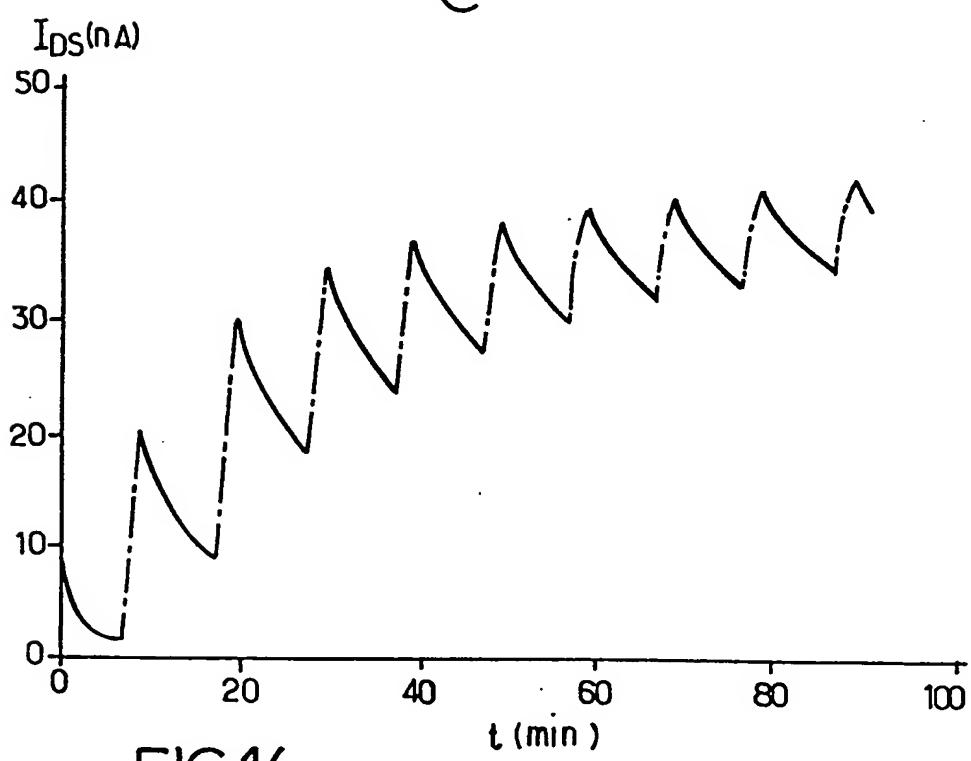
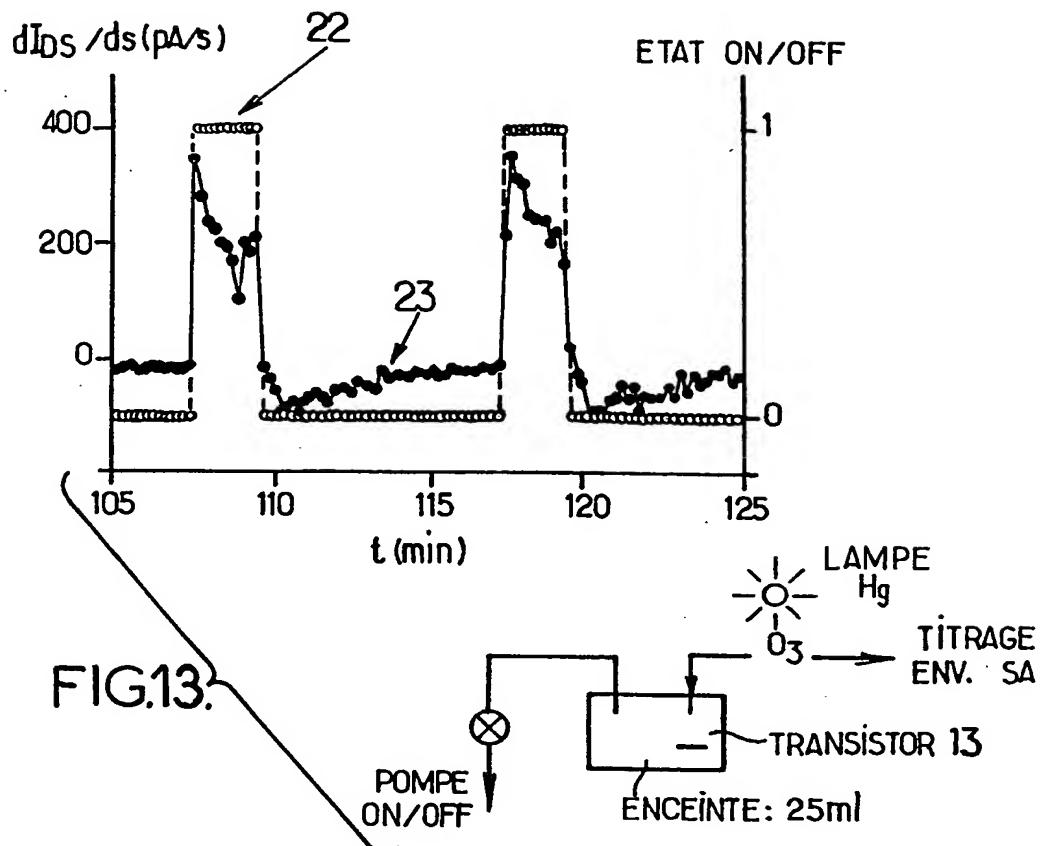


FIG.14.

7/11

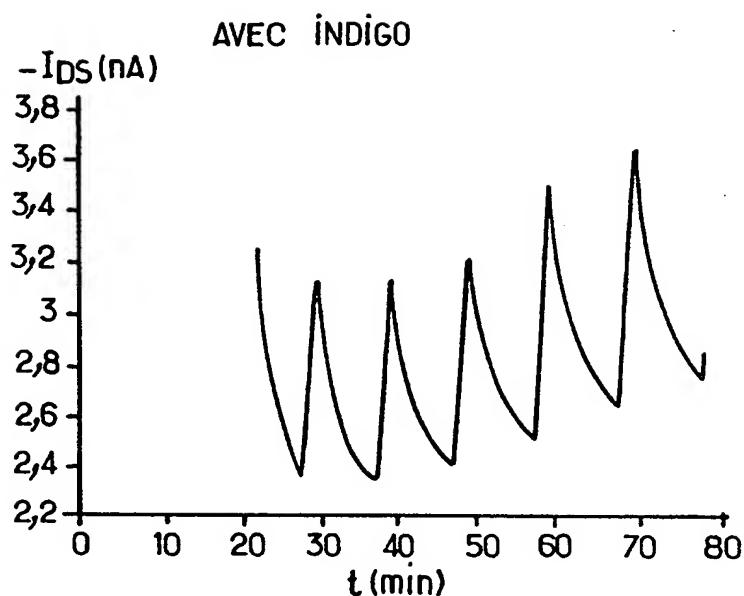


FIG.15.

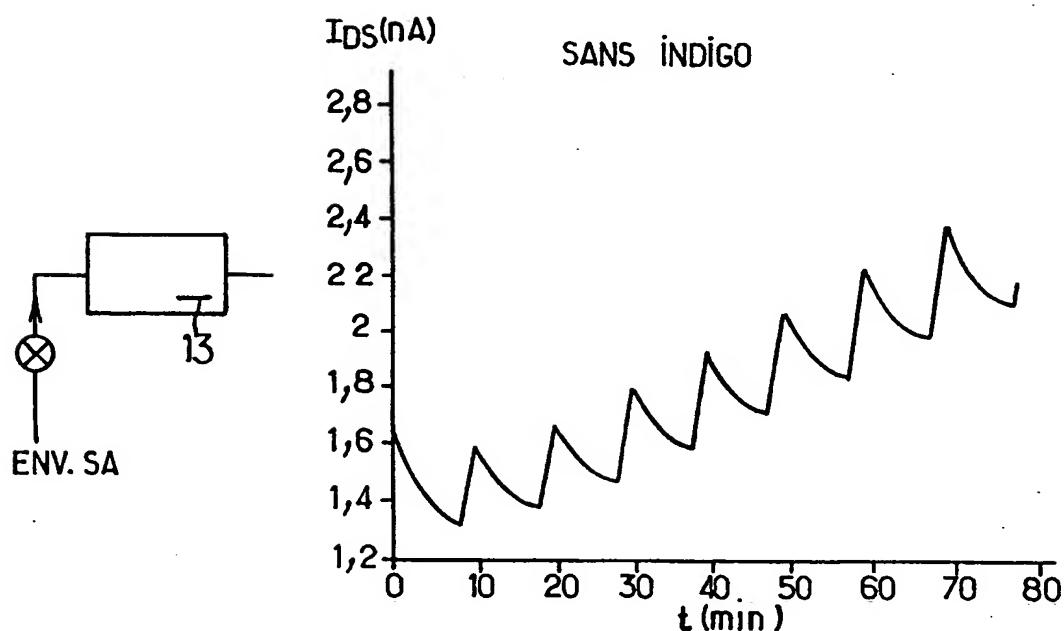


FIG.16.

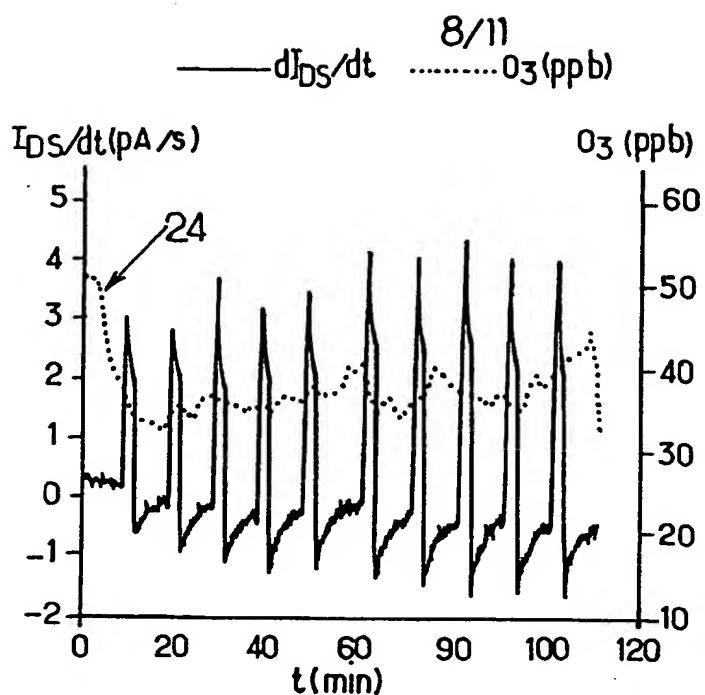


FIG.17.

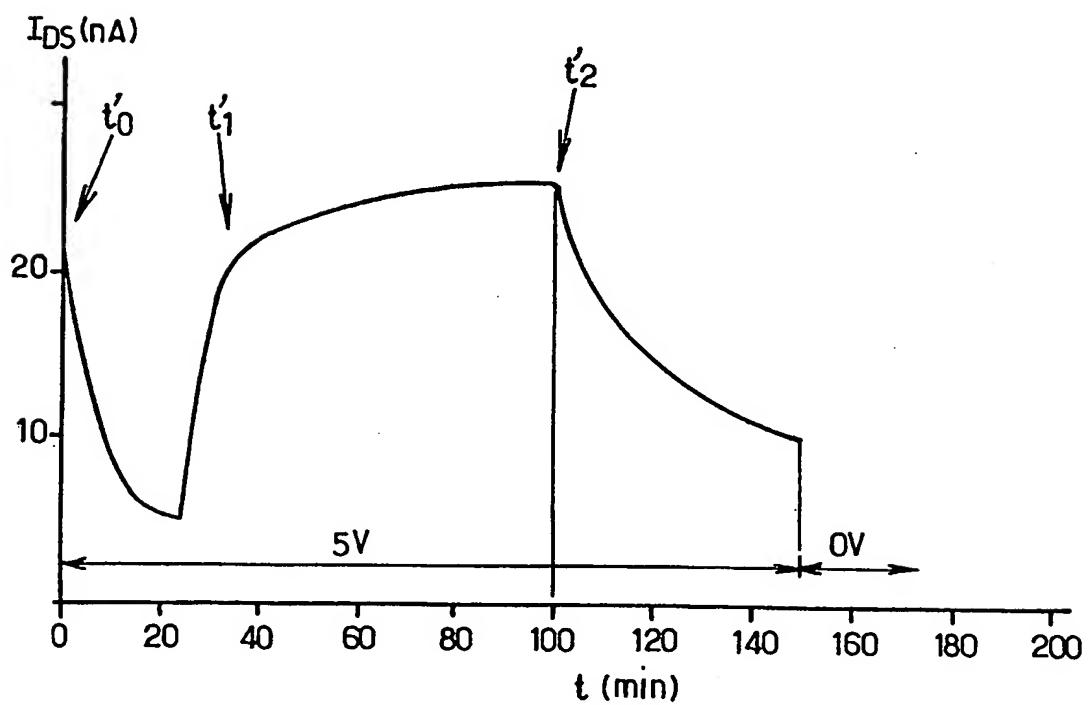


FIG.18.

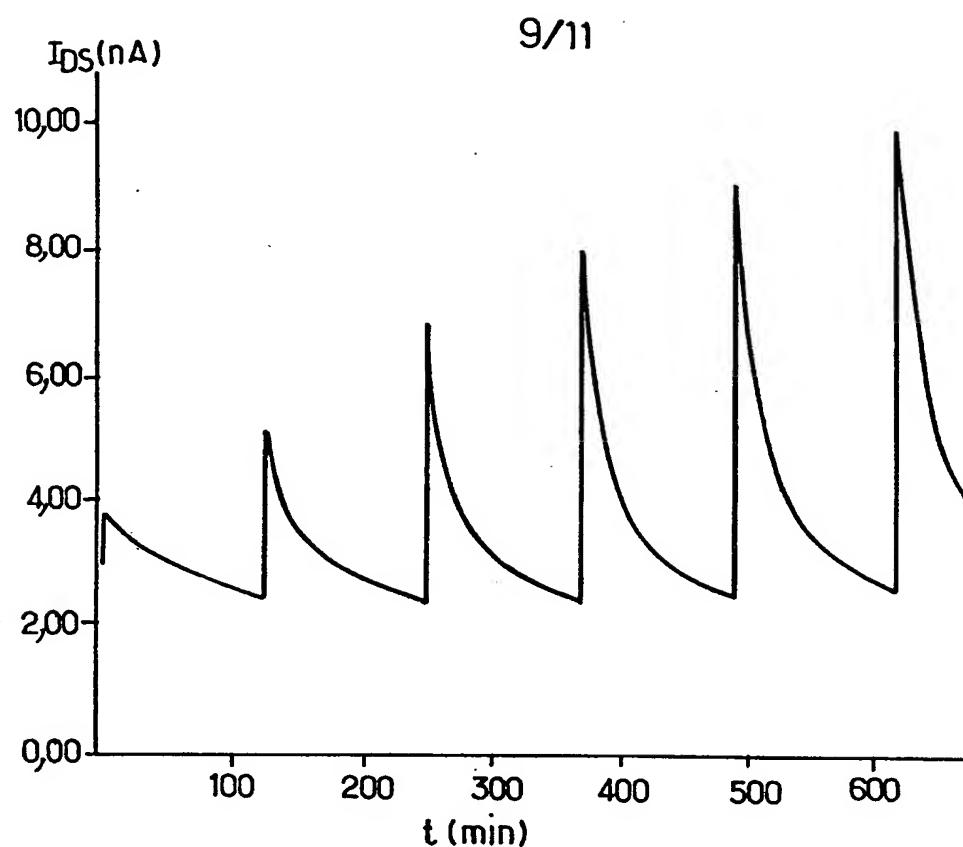


FIG.19.

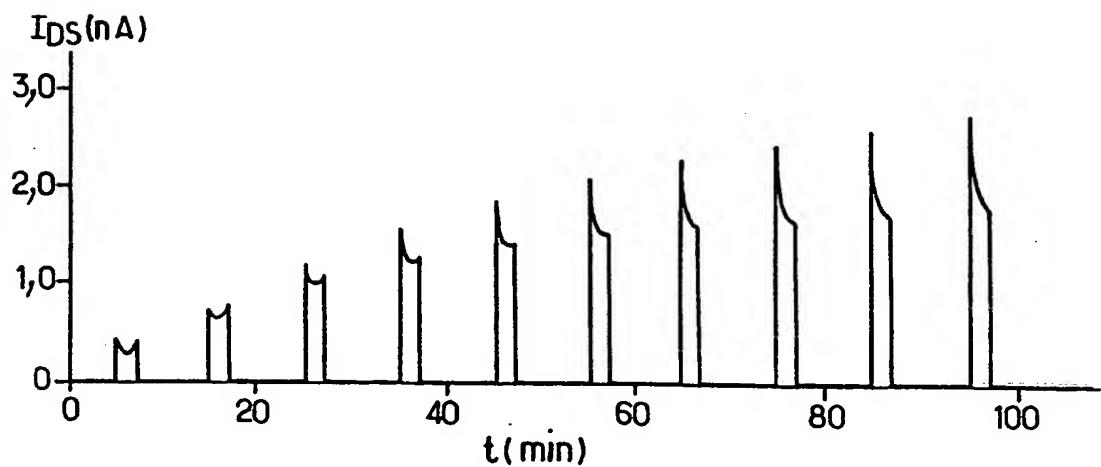


FIG.20.

10/11

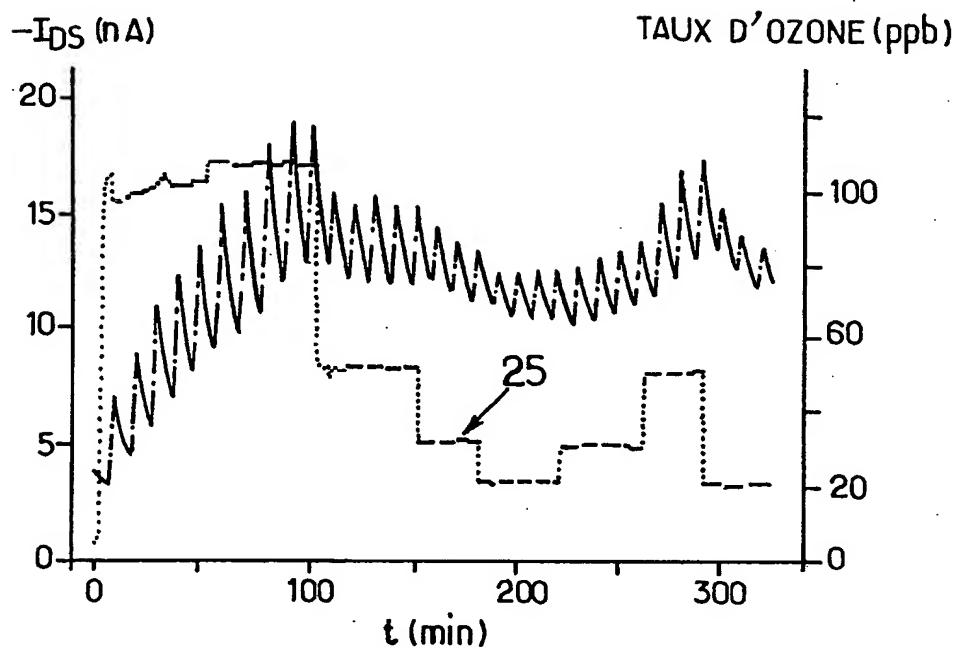


FIG.21.

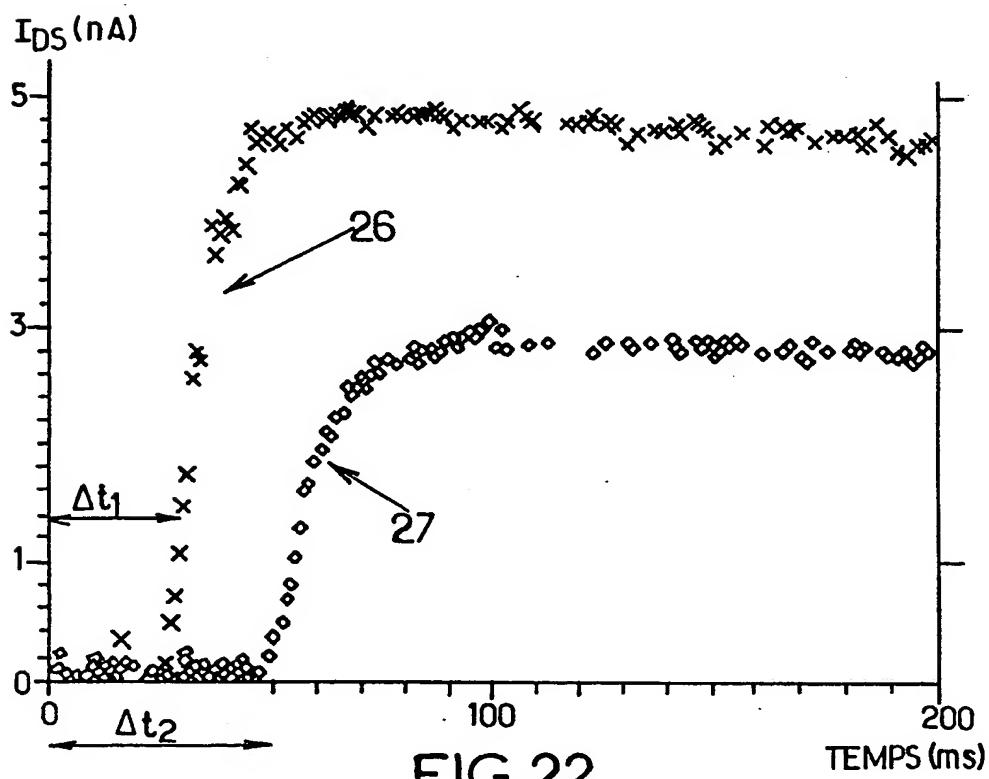


FIG.22.

11/11

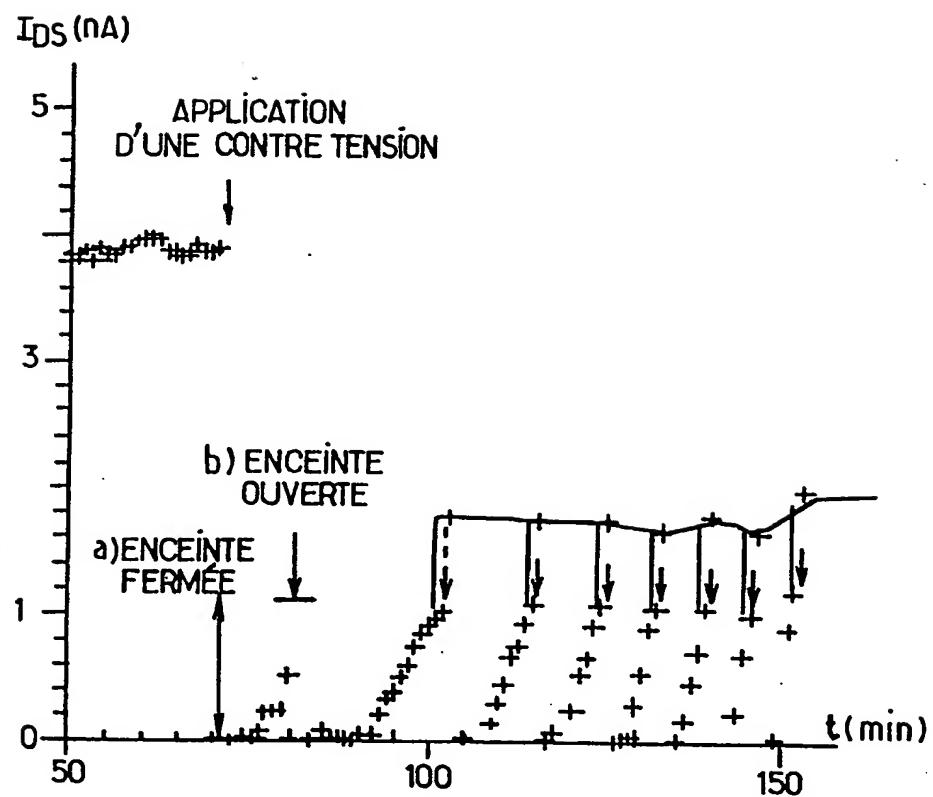


FIG.23.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G01N27/414 G01N33/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DD 287 788 A (KARL MARX STADT TECH HOCHSCHUL) 7 March 1991 (1991-03-07) cited in the application the whole document	1-11
Y	EP 0 496 672 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 29 July 1992 (1992-07-29) claim 1	1-11
A	US 5 045 285 A (KOLESAR JR EDWARD S) 3 September 1991 (1991-09-03) claims 1-6	1,8
A	US 5 733 506 A (SILVER JACK ET AL) 31 March 1998 (1998-03-31) abstract	1,8
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 September 1999		21/09/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Brison, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01395

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 398 687 A (WAKABAYASHI SHOTEN KK) 22 November 1990 (1990-11-22) page 4, line 20-54; figures 1,2	1,12-20
A	US 4 411 741 A (JANATA JIRI) 25 October 1983 (1983-10-25) figure 1	1,20
A	US 4 730 479 A (PYKE STEPHEN C ET AL) 15 March 1988 (1988-03-15) abstract	1
A	DE 42 22 145 A (RUMP ELEKTRONIK TECH) 13 January 1994 (1994-01-13) figure 1	1,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 99/01395

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DD 287788	A	07-03-1991	NONE		
EP 0496672	A	29-07-1992	FR 2672158 A	31-07-1992	
			DE 69212172 D	22-08-1996	
			DE 69212172 T	06-02-1997	
			US 5431883 A	11-07-1995	
US 5045285	A	03-09-1991	US 5071770 A	10-12-1991	
US 5733506	A	31-03-1998	DE 69028415 D	10-10-1996	
			DE 69028415 T	16-01-1997	
			EP 0571367 A	01-12-1993	
			WO 9107658 A	30-05-1991	
			GB 2239706 A,B	10-07-1991	
EP 0398687	A	22-11-1990	JP 2306150 A	19-12-1990	
			JP 2542259 B	09-10-1996	
			AU 629934 B	15-10-1992	
			AU 5570590 A	22-11-1990	
			CA 2017207 A	19-11-1990	
			DE 69026862 D	13-06-1996	
			DE 69026862 T	12-12-1996	
			US 5090232 A	25-02-1992	
US 4411741	A	25-10-1983	JP 1655490 C	13-04-1992	
			JP 3021063 B	20-03-1991	
			JP 58129239 A	02-08-1983	
			US 4514263 A	30-04-1985	
US 4730479	A	15-03-1988	NONE		
DE 4222145	A	13-01-1994	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT, rR 99/01395

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 G01N27/414 G01N33/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 G01N		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DD 287 788 A (KARL MARX STADT TECH HOCHSCHUL) 7 mars 1991 (1991-03-07) cité dans la demande le document en entier	1-11
Y	EP 0 496 672 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 29 juillet 1992 (1992-07-29) revendication 1	1-11
A	US 5 045 285 A (KOLESAR JR EDWARD S) 3 septembre 1991 (1991-09-03) revendications 1-6	1,8
A	US 5 733 506 A (SILVER JACK ET AL) 31 mars 1998 (1998-03-31) abrégé	1,8
	---	-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)		
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention		
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément		
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier		
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 14 septembre 1999	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/09/1999	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Brison, O	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 99/01395

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 398 687 A (WAKABAYASHI SHOTEN KK) 22 novembre 1990 (1990-11-22) page 4, ligne 20-54; figures 1,2	1,12-20
A	US 4 411 741 A (JANATA JIRI) 25 octobre 1983 (1983-10-25) figure 1	1,20
A	US 4 730 479 A (PYKE STEPHEN C ET AL) 15 mars 1988 (1988-03-15) abrégé	1
A	DE 42 22 145 A (RUMP ELEKTRONIK TECH) 13 janvier 1994 (1994-01-13) figure 1	1,20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR 99/01395

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
DD 287788 A	07-03-1991	AUCUN			
EP 0496672 A	29-07-1992	FR	2672158 A	31-07-1992	
		DE	69212172 D	22-08-1996	
		DE	69212172 T	06-02-1997	
		US	5431883 A	11-07-1995	
US 5045285 A	03-09-1991	US	5071770 A	10-12-1991	
US 5733506 A	31-03-1998	DE	69028415 D	10-10-1996	
		DE	69028415 T	16-01-1997	
		EP	0571367 A	01-12-1993	
		WO	9107658 A	30-05-1991	
		GB	2239706 A,B	10-07-1991	
EP 0398687 A	22-11-1990	JP	2306150 A	19-12-1990	
		JP	2542259 B	09-10-1996	
		AU	629934 B	15-10-1992	
		AU	5570590 A	22-11-1990	
		CA	2017207 A	19-11-1990	
		DE	69026862 D	13-06-1996	
		DE	69026862 T	12-12-1996	
		US	5090232 A	25-02-1992	
US 4411741 A	25-10-1983	JP	1655490 C	13-04-1992	
		JP	3021063 B	20-03-1991	
		JP	58129239 A	02-08-1983	
		US	4514263 A	30-04-1985	
US 4730479 A	15-03-1988	AUCUN			
DE 4222145 A	13-01-1994	AUCUN			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.